ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

38. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ACHTUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 204 Textfiguren

(Juli — September 1926)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1926

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 24. Juli 1926.

Seite

K. F. Herzfeld und A. Hettich, Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1926) . . 1

Otto Halpern, Notiz über die Quantelung des Rotators und die Koordinatenwahl in der neuen Quantenmechanik. (Eingegangen am 5. Juni 1926) 8

J. Kasarnowsky, Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs. (Eingegangen am 5. Juni 1926) 12

R. Samuel und **E. Markowicz,** Bemerkungen zur Konstitution der Atome Sc bis Ni. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Mai 1926) 22

B. Walter, Über die Periheldrehung der Bahnen des Leuchtelektrons in den wasserstoffunähnlichen Atomen. (Eingegangen am 30. Mai 1926) . . . 33

M. Wehrli und **K. Baumann,** Über den Dochtkohlenbogen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1926) 35

V. Fréedericksz und **A. Isakson,** Über die einheitliche Feldtheorie Einsteins. (Eingegangen am 31. Mai 1926) 48

I. Lifschitz und **E. Rosenbohm,** Messungen im Absorptionsspektrum des p-Benzochinondampfes. (Eingegangen am 26. Mai 1926) 61

Karl Uller, Hysterese und Reversibilität. Mit 3 Abb. (Eingeg. am 22. Mai 1926) 72

T. L. de Bruin, Über das Funkenspektrum des Kaliums. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1926) 94

Felix Kämpf, Über einen neuen Leitfähigkeitseffekt beim Zusammenwirken von blauem und rotem Licht und über einen Fall von mehr als proportionalem Anstieg der Leitfähigkeit mit der Lichtstärke bei tiefen Temperaturen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1926) 104

V. Bursian, Über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik. (Bem. zu einer Notiz von G. Krutkow.) (Eingeg. am 1. Juni 1926) 116

A. Goetz, Über ein Mikropyrometerokular. Mit 4 Abb. (Eingeg. am 21. Mai 1926) 119

E. Madelung und **B. Gündel,** Anwendung der Vektorrechnung auf die Durchrechnung optischer Systeme. Mit 2 Abb. (Eingegangen am 11. Mai 1926) 124

W. Ehrenberg und **H. Mark,** Über den Brechungsexponenten von Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 25. März 1926) 129

David M. Dennison, Bemerkung zu der Arbeit von C. Schaefer und B. Philipps: Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel. (Eingegangen am 5. Juni 1926) 137

J. Kudar, Bemerkung zur Arbeit des Herrn Gerold v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem. (Eingegangen am 3. Mai 1926) 141

G. v. Gleich, Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn J. Kudar zu meiner Arbeit über die Massenveränderlichkeit. (Eingegangen am 27. Mai 1926) 142

Guido Beck, Comptoneffekt und Quantenmechanik. (Eingeg. am 16. März 1926) 144

Otto Halpern, Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung. II. (Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Wien.) (Eingegangen am 5. Juni 1926) 149

A. Popow, Über das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten. (Eingegangen am 5. Juni 1926) 157

G. Szivessy, Antwort auf die Bemerkung des Herrn Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten". (Eingegangen am 18. Juni 1926) 159

Drittes Heft.

Abgeschlossen am 28. Juli 1926.

Seite

Peter Pringsheim, Über die Bandenfluoreszenz des Kaliums und Natriums. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1926) 161

K. Gleu, Die Lichtemission beim Zerfall von Chlorazid. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1926) 176

B. Wwedensky und **J. Simanow,** Über den Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Magnetostriktion und der magnetischen Hysteresis in Nickel. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1926) . . . 202

Erik Bäcklin, Röntgenspektren und chemische Bindung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1926) 215

Franz Simon und **Fritz Lange,** Zur Frage der Entropie amorpher Substanzen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1926) 227

A. Sommerfeld und **A. Unsöld,** Über das Spektrum des Wasserstoffs. Berichtigungen und Zusätze zu der gleichnamigen Arbeit. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1926) 237

V. Fock, Zur Schrödingerschen Wellenmechanik. (Eingegangen am 11. Juni 1926) 242

Viertes und fünftes Heft.

Abgeschlossen am 5. August 1926.

F. Lütgemeier, Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1926) 251

D. Coster und **F. P. Mulder,** Über die Röntgenniveaus der Elemente Cu (29) bis La (57). Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Juni 1926) . . . 264

A. Predwoditelew und **G. Joffe,** Der Einfluß des adsorbierten Gases auf die Größe des photoelektrischen Effektes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1926) 280

B. Klarfeld, Über den Durchgang von Hochfrequenzstrom durch eine Glimmentladung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1926) . . . 289

Hans Blumer, Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln. II. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1926) 304

Ernst Reichenbächer, Das komplexe Linienelement. (Eingegangen am 22. Juni 1926) 329

V. Kondratjew, Über die Dissoziation der Stickstoffmoleküle durch Elektronenstoß. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1926) 346

G. v. Gleich, Zur Perihelienfrage. (Eingegangen am 25. Juni 1926) . . . 353

L. Holborn und **J. Otto,** Über die Isothermen von Helium, Wasserstoff und Neon unterhalb -200^0. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1926) . . 359

J. L. Snoek und **T. Bouma,** Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Cadmiumtripletts $2\,p_i - 2\,s$. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 16. Juni 1926) 368

Otto Oldenberg, Über Fluoreszenzanregung mit kurzwelligem Ultraviolett. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1926) 370

Eduard Steinke, Natürliche Schwankung schwächster Photoströme. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1926) 378

Werner Kolhörster, Zur Arbeit von R. A. Millikan und J. S. Bowen. „Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprungs. I. Pilotballonbeobachtungen in großen Höhen." (Eingegangen am 18. Juni 1926) 404

Seite

Annemarie Katsch, Bemerkung zu der Arbeit des Herrn H. Rothe, „Austrittsarbeit bei Oxydkathoden". (Aus dem Laboratorium der Dr. Erich F. Huth G. m. b. H.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1926) 407

H Rothe, Erwiderung auf die Bemerkung von Frl. A. Katsch. (Eingegangen am 1. Juli 1926) 410

Sechstes und siebentes Heft.

Abgeschlossen am 10. August 1926.

W. Heisenberg, Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1926) 411

J. B. van Milaan, Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 4. Juli 1926) 427

D. Burger, Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der scheinbaren Heliumdubletts. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 14. Juli 1926) 437

W. Kuhn, Breite der Absorptionslinien in bestrahltem Na-Dampf. (Eingegangen am 8. Juli 1926) 440

A. Wehnelt und **Sergius Seiliger,** Über Emission von Elektronen und positiven Ionen im Schmelzpunkt von Metallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1926) 443

Richard Conrad, Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff. II. Teil. (Eingegangen am 15. Juni 1926) 465

V. Bursian und Frau **A. Timorew,** Zur Theorie der optisch aktiven isotropen Medien. (Eingegangen am 30. Juni 1926) 475

A. Andronow und **M. Leontowicz,** Zur Theorie der molekularen Lichtzerstreuung an Flüssigkeitsoberflächen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1926) 485

J. Plotnikow und **M. Karschulin,** Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze und anderer Verbindungen. (Zweite Mitteilung.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1926) 502

Marin Katalinić, Über die Flüssigkeitskügelchen, welche auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit schwimmen. (Eingegangen am 5. Juli 1926) . . . 511

P. Jordan, Über kanonische Transformationen in der Quantenmechanik. II. (Eingegangen am 6. Juli 1926) 513

Gregor Wentzel, Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. (Eingegangen am 18. Juni 1926) 518

Wilhelm Anderson, Die physikalische Natur der Sonnenkorona. V. (Eingegangen am 3. Juli 1926) 530

Werner Braunbek, Zur Gitterdynamik des Schmelzvorganges. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1926) 549

A. Batschinski und **K. Schaposchnikow,** Bemerkungen zur Arbeit Predwoditelews „Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur". (Eingegangen am 2. Juli 1926) 573

Berichtigung 574

Achtes Heft.

Abgeschlossen am 21. August 1926.

Seite

A. Güntherschulze, Kathodenzerstäubung. II. Die Ableitung der Gesetze der Stoßzerstäubung mit Hilfe von Silber in Wasserstoff. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1926) 575

Fr. Hlučka, Die periodischen Effekte dünner Schichten vom Standpunkte des Grenzproblems der elektromagnetischen Theorie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1926) 589

S. Kwartin, Die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers bei verschiedenen Drucken und in verschiedenen Gasen. (Eingegangen am 10. Juli 1926) 600

Bernhard Bäcker, Anomalien bei der Brownschen Bewegung in Gasen. (Eingegangen am 10. Juli 1926) 609

M. T. Grechowa, Weitere Untersuchungen mit dem Zweiröhren- und Vielröhrengenerator kurzer elektrischer Wellen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1926) 621

Ivar Waller, Der Starkeffekt zweiter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektion der Spektra von He und Li^+. (Eingegangen am 21. Juni 1926) 635

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 31. August 1926.

Walther Meissner, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. 2. Widerstand von Gold, Zink, Cadmium, Platin, Nickel, Eisen und Silber bis herab zu 1,3° abs. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 31. Juli 1926) 647

W. Linnik und **W. Laschkarew,** Die Bestimmung des Brechungsindex der Röntgenstrahlen aus der Erscheinung der Totalreflexion. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1926) 659

Stanislaus Loria, Zur Frage nach der Abhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz vom Zusatz der Gase. (Eingegangen am 25. Juli 1926) . . 672

E. Wertheimer, Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juli 1926) 675

W. Arkadiew und **A. Leontiewa,** Über die Dämpfung von kleinen Hertzschen Vibratoren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1926) 706

W. K. Mitiaev, Der Einfluß des konstanten Magnetfeldes auf die Magnetspektra. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1926) . . . 716

Hertha Petersohn, Zweidimensionale elektrostatische Probleme. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1926) 727

N. Semenoff und **A. Schalnikoff,** Über eine Methode der Untersuchung von chemischen Reaktionen in der festen Phase. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1926) 738

C. Stumpf, Sprachlaute und Instrumentalklänge. (Eingegangen am 21. Juli 1926) 745

J. Biemüller, Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1926) 759

Fritz Ribbeck, Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung. Erste Mitteilung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1926) 772

V. Fréedericksz und A. Isakson, Zur Frage des räumlich ausgedehnten Elektrons in der allgemeinen Relativitätstheorie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1926) 788

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 14. September 1926.

Seite

Max Born, Quantenmechanik der Stoßvorgänge. (Eingegangen am 21. Juli 1926) 803

Walther Gerlach, Eiseneinkristalle. I. Mitteilung: Magnetisierungskurven. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1926) 828

Jerzy Stalony-Dobrzański, Über die Färbungen der druckzerstörten Erdalkalischwefelphosphore. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1926) 841

G. I. Pokrowski, Ergänzung zur Arbeit „Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien". II. (Eingegangen am 26. Juli 1926) 848

Wilhelm Schütz, Experimentelle Beiträge zur Frage des optischen Nachweises der Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Mai 1926) 853

— — Die Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts in schwachen Magnetfeldern und ihre Beeinflussung durch zugesetzte Gase. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1926) 864

F. Ribbeck, Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung. Zweite Mitteilung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1926) . . . 887

W. Arkadiew, Die Reflexion elektromagnetischer Wellen an ferromagnetischen Oberflächen. (Eingegangen am 19. Juli 1926) 908

Hans Blumer, Die Zerstreuung des Lichtes an kleinen Kugeln. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1926) 920

Berichtigung 947

Autorenregister 948

Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren[1]).

Von K. F. Herzfeld und A. Hettich in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1926.)

Die angebliche Hemiedrie des Sylvins, die sich in Unsymmetrie der Ätzfiguren äußert, ist nicht dem Sylvin selbst zuzuschreiben, sondern einer wohl organischen Verunreinigung. Die Ätzfiguren im Reinversuch sind stets holoedrisch. Ätzhügel entstehen an Stellen, wo die Oberfläche durch schwer lösliche Stoffe geschützt ist.

1. Problemstellung. Das Gitter, das nach Bragg[2]) dem Sylvin KCl, dem Kochsalz NaCl usw. zuzuordnen ist, gehört der höchsten im kubischen System möglichen Symmetrie an, es ist holoedrisch. Andererseits haben die Mineralogen[3]) Sylvin, neuerdings auch Kochsalz, als hemiedrisch (pentagonikositetraedrisch) beschrieben. Um diesen Widerspruch zu erklären, hat Bragg[4]) selbst es für möglich gehalten, daß die wahre Lage der Teilchen im Sylvin etwas von der Lage der Gitterpunkte im „Kochsalztypus" verschieden sein könnte. Johnsen[5]) und Thirring[6]) haben die geringere Symmetrie auf eine geringere Symmetrie der Ionen selbst zurückgeführt. Uns schien diese Erklärung mit Schwierigkeiten behaftet und wir unternahmen es daher, die Methoden kritisch zu untersuchen, mit deren Hilfe die geringere Symmetrie begründet wird. Dies sind: die Untersuchung der Ätzfiguren und des Kristallhabitus. Nun weiß man, daß der Kristallhabitus gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich ist, wir haben daher mit der Untersuchung der meistbenutzten Ätzfigurenmethode begonnen.

Wenn man eine Kristallfläche der Behandlung mit einer „Ätzflüssigkeit", d. h. einer Flüssigkeit, die die Fläche angreift, unterwirft, so werden manche Stellen mehr („Ätzgrübchen") oder weniger („Ätzhügel") stark angegriffen als der Rest der Fläche. Bei geeigneter Vornahme der Ätzung sind die Ätzfiguren von verhältnismäßig scharfen Kristallflächen begrenzt, deren Symmetrie dann als Anzeichen für die Symmetrie des ganzen Kristalls dient.

---

[1]) Münch. Diss. von A. Hettich. Die ausführliche Arbeit erscheint später in der ZS. f. Krist.

[2]) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 248, 1913.

[3]) Zum Beispiel P. v. Groth, Handb. d. Chem. Krist. **1**, 178, Leipzig 1906.

[4]) W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure, London 1915, S. 158.

[5]) A. Johnsen, Fortschr. d. Krist., Min. Petr. **5**, 117, 1916.

[6]) H. Thirring, Phys. ZS. **21**, 281, 1920.

Nun muß es auffallen, daß überhaupt verschiedene Stellen des Kristalls verschieden stark angegriffen werden. Die Stellen, an denen eine Ätzfigur entsteht, müssen irgendwie von der übrigen Fläche ausgezeichnet sein. Es könnte nun sein, daß nur die eventuell gestörte Symmetrie der ausgezeichneten Stellen durch die Ätzfiguren sichtbar gemacht wird, nicht aber die höhere Symmetrie des ungestörten Raumgitters. Schon Wyckoff[1]) hat bezweifelt, daß die „äußere Symmetrie" gleich der des ganzen Gitters ist.

2. Ätzen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln. Wir nahmen zuerst Ätzungen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln vor, um die alten Angaben nachzuprüfen. Kleine Kristalle, teils von natürlichem Sylvin, teils aus langsam verdunstender Lösung auskristallisiert, wurden in nahe gesättigte KCl-Lösung gelegt, wo sie sich langsam auflösten. Der Vorgang wurde unter dem Mikroskop beobachtet. Nach einigen Minuten erscheinen Ätzhügel, und zwar (stehengebliebene) Pyramiden. Von oben sieht man die viereckige Umgrenzung und die als Kreuz projizierten Kanten. Wenn der Kristall holoedrisch wäre, müßten die Pyramiden gegenüber den Achsen, d. h. gegenüber den Seiten der Würfelfläche orientiert sein, und zwar entweder nach *a* oder *b* Fig. 1. In Wirklichkeit sind zwar anfangs einige in der Weise *a* orientiert, eine große Zahl ist aber verdreht (*c*). und zwar stets in demselben Sinne. Dies ist eines der Anzeichen für die mangelnde Symmetrie. Fig. 2 gibt eine Mikrophotographie. Fährt man mit dem Ätzprozeß fort, so werden die Pyramiden etwas größer, verlieren ihre scharfen Formen und nehmen zuletzt eine mehr linsenartige Gestalt an (Fig. 3). Die Kanten sind noch sichtbar, haben aber die Gestalt des geraden Kreuzes verloren und die eines Hakenkreuzes oder Turbinenlaufrades angenommen. Die Drehrichtung ist stets in demselben Sinne und wieder ein Hinweis auf Unsymmetrie. Manchmal zeigt sich diese Form schon bei scharfen Pyramiden. Endlich treten manchmal an den scharfen Pyramiden einseitige Abflachungen auf (Fig. 4).

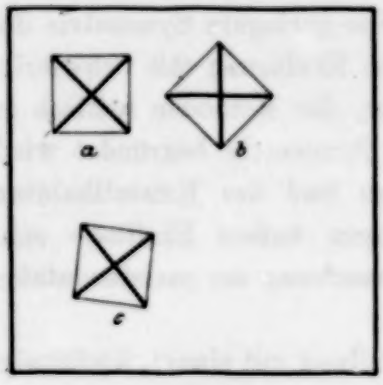


Fig. 1.

Die Tatsache, daß nur eine Drehrichtung an sämtlichen Individuen einer Kristallisation auftritt, ist sehr auffallend; sie wurde zwar schon

[1]) R. W. G. Wyckoff, Sill. Journ. 4, 469, 1922.

von Brauns[1]) beobachtet; es wurde aber nicht hervorgehoben, wie sehr sie der übrigen anorganischen Erfahrung widerspricht.

3. Der Reinversuch. Nach einigen Vorversuchen machten wir folgenden Reinversuch: Wir ersetzten das natürliche oder aus Lösung auskristallisierte Salz durch ein solches, das wir in einem Platin- oder Porzellantiegel einige Stunden geschmolzen hatten. Bei langsamer Abkühlung ergab die Schmelze einen (wenn auch nicht einheitlich kristallisierten) Block, der in kleine Kristalle zerlegt werden konnte. Das Zerlegen geschah mit ausgeglühten Rasierklingen oder mit einem Hammer, die Stücke wurden nur mit geglühten Pinzetten angefaßt. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde nochmals über Kaliumpermanganat

Fig. 2.

Fig. 3.

destilliert, um alle organischen Verunreinigungen zu zerstören. Alle benutzten Glasgefäße wurden mit Bichromatschwefelsäure gereinigt, mit dem vorerwähnten Wasser abgespült und z. T. im Trockenschrank getrocknet. Zur Herstellung der Ätzlösung wurde das so gereinigte Wasser benutzt, in dem Kristalle der Schmelze bis fast zur Sättigung gelöst wurden, auch der zu ätzende Kristall wurde aus der erstarrten Schmelze genommen.

Machte man nun den Ätzversuch, so waren alle Ätzfiguren symmetrisch; wenn sie nach einiger Zeit abgeflacht wurden, so blieben die Kreuze gerade. Im Reinversuch sind keine Anzeichen von irgend einer Unsymmetrie vorhanden. Um sicher zu sein, machten wir Zählversuche. Unter 100 Ätzfiguren war nicht eine unsymmetrisch. Dagegen

[1]) R. Brauns, Jahrb. f. Min. 1886, **1**, 224 und 1889, **1**, 113.

erwiesen sich beim gewöhnlichen Versuch 40 von 100 als unsymmetrisch. Hätte man nicht die gezählt, die in einem gegebenen Augenblick unsymmetrisch sind, sondern beobachtet, wie viele im Laufe der Zeit unsymmetrisch werden, so wäre dieser Prozentsatz noch viel höher.

Nimmt man nun den Kristall aus der Ätzlösung, berührt ihn mit dem Finger und setzt den Versuch fort, so bedeckt er sich mit einer großen (siehe § 4) Zahl von unsymmetrischen Ätzfiguren.

Auch wenn man die gereinigten Stoffe einfach 24 Stunden unbedeckt stehen läßt und dann ätzt, bekommt man unsymmetrische Ätzungen.

Besonders starke Wirkungen erhält man aber bei künstlicher Verunreinigung. Wenn man eine Spur, z. B. $^1/_{10}$ mg (optisch aktiven) rohen Amylalkohols ($C_5H_{11}OH$) in die Ätzflüssigkeit bringt, so ist erstens die Zahl der Ätzhügel sehr erhöht (siehe § 4), zweitens sind sie alle unsymmetrisch. Ebenso wirkt Staub. Die angekündigte ausführliche Arbeit wird weitere Angaben enthalten[1]).

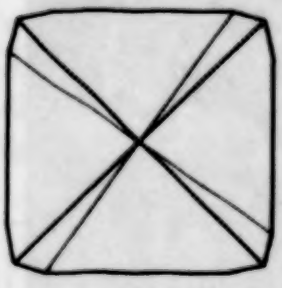


Fig. 4.

Wir kommen demnach zu folgenden Schlüssen:

Reiner Sylvin ist holoedrisch (im Reinversuch kein Anzeichen von Unsymmetrie).

Die Unsymmetrie ist durch eine wohl organische, optisch aktive Verunreinigung bedingt (organisch, weil durch Bichromatschwefelsäure und Glühen zu entfernen; optisch aktiv, weil der pentagonikositetraedrischen Unsymmetrie ein Drehsinn entspricht).

Diese Verunreinigung wird an der Oberfläche adsorbiert. Man kann in möglichst kurzer Ausdrucksweise sagen, daß die Ätzfigur nicht die Symmetrie des reinen KCl, sondern die der organischen Adsorptionsverbindung wiedergibt.

Bisher ist immer die Unsymmetrie gefunden worden, weil die Verunreinigung stets in der Luft (ob auch im Freien?) vorhanden ist und sich niederschlägt.

Natürlich taucht sofort die Frage nach der Natur dieser Verunreinigung auf. Wir waren aber bisher nicht imstande, sie zu beantworten, und können nur sagen, daß sie bei langsamer Destillation mit Wasser nicht mit übergeht, von Cl_2 anscheinend zerstört wird.

Ob der Amylalkohol nur dadurch wirkt, daß er die Verunreinigung besonders gut löst, oder ob er, was uns wahrscheinlicher dünkt, selbst

[1]) Erhöht man die Konzentration des Amylalkohols, so werden die Figuren wieder symmetrisch.

ebenso wirkt, können wir nicht sicher sagen. Die Entscheidung würde der Versuch bringen, den optisch entgegengesetzt drehenden Amylalkohol zu benutzen und zu sehen, ob er ein enantiomorphes Ätzbild erzeugt. Doch konnte dies noch nicht durchgeführt werden.

Die Vortäuschung von Unsymmetrie durch einen Fremdstoff erscheint an folgende Eigenschaften desselben gebunden: a) Er muß überhaupt auf die Ätzfiguren sichtbaren Einfluß haben (siehe § 4). So bewirken Weinsäure oder reiner Rohrzucker, obgleich sie optisch aktiv sind, keine Drehung der Figuren, da sie auch ihre Zahl nicht ändern. b) Er muß eine Drehung hervorrufen können (optisch aktiv sein). Zum Beispiel erhöht Alkohol die Zahl der Figuren sehr, läßt sie aber symmetrisch.

4. Die Natur der Ätzfiguren. Die Schmelzen von KCl, obgleich mit reinsten Ausgangsstoffen hergestellt (KCl purissimum Kahlbaum) sind im allgemeinen nicht vollkommen klar. Die äußeren Teile sind wohl ganz klar, die inneren aber bräunlich, sie zeigen unter dem Mikroskop kleine dunkle Punkte. Gelegentlich sind sechseckige Täfelchen zu erkennen. Die chemische Analyse (Auflösen des Salzes in Wasser, Abfiltrieren der dunklen Punkte und gewöhnliche analytische Prüfung) zeigt Eisen, also wohl Fe_2O_3. Das Eisen mag als $FeCl_3$ im KCl vorhanden gewesen und beim Glühen in Oxyd übergeführt worden sein. Die schätzungsweise Menge mag 0,01 Prom. betragen.

Benutzt man zum Reinversuch als zu ätzendes Objekt ein Stück aus den klaren Teilen der Schmelze, so findet man fast gar keine Ätzfiguren. Im Mikroskopgesichtsfeld, das im gewöhnlichen Versuch vielleicht 50 Pyramiden enthält, sieht man eine oder zwei.

Nimmt man aber ein Stück mit den dunklen Punkten, so findet man die übliche Zahl Ätzhügel (symmetrisch, siehe § 3).

Jede Pyramide trägt an ihrer Spitze einen schwarzen Punkt. Überall, wo ein schwarzer Punkt im Laufe des Auflösungsprozesses an die Oberfläche kommt, entsteht eine Pyramide.

Wenn im Laufe des Auflösungsprozesses die Pyramide eine bestimmte Größe erreicht hat, schwimmt das unlösliche Teilchen weg; dann flacht sich der Ätzhügel ab.

Bei Zufügung eines fremden Stoffes wie Amylalkohol erhält man Pyramiden auch an Stellen ohne sichtbaren schwarzen Punkt, und zwar bei zunehmender Menge des Zusatzes in zunehmender Zahl, bis die ganze Kristallfläche dachziegelartig bedeckt ist. Damit ist auch die zweite Frage beantwortet:

*

Ein Ätzhügel entsteht an Stellen, wo entweder ein unlösliches, eingebautes Teilchen die anfängliche Auflösung verhindert oder sich eine adsorbierte (schwer lösliche?) Schicht bildet.

Ob nicht auch in diesem Falle kleinere eingeschlossene Teilchen nötig sind, können wir nicht sagen. Doch vermag nicht jede Art unlöslicher Teilchen als Kern einer Ätzfigur zu wirken. Wir brachten z. B. $BaSO_4$ in das geschmolzene Kaliumchlorid. In der erstarrten Substanz fanden sich nadelförmige Teile von $BaSO_4$ eingeschlossen, die während des Auflösungsprozesses, nach dem Anblick im Mikroskop zu urteilen, nicht fest am KCl hafteten (im Gegensatz zu den Eisenoxydteilchen) und keinen Anlaß zu Ätzfiguren boten.

5. Einfluß der Ionen. Nicht uninteressant ist die Wirkung eines Zusatzes von Salzsäure bzw. Alkali (KOH) zur Ätzlösung. Die Figuren in konzentrierter Salzsäure sind sehr scharfkantig und sehen anders aus wie die in neutraler Lösung. Während die Mikrophotographien (Fig. 2 und 3) letztere darstellen, entspricht Fig. 1c einer unsymmetrischen Figur in Salzsäure. — Ganz anders ist die Wirkung des Alkalis. Kleinere Mengen (z. B. 1 normal KOH) lassen die Ätzhügel „zerfließen". Gesättigte KOH-Lösung ruft dagegen scharfkantige Figuren, wie Fig. 1b (Oktaeder), hervor. Diese Flächen zeigen außerordentliche Resistenz gegen die Auflösung, während alle anderen in der alkalischen Lösung verhältnismäßig rasch gelöst zu werden scheinen. — Die verschiedene Wirkung von Salzsäure und Alkali zwingt zu der Annahme, daß hier nicht nur der Überschuß von Cl^- und K^+ wesentlich ist, sondern daß mindestens in einem der beiden Fälle auch das andere Ion des Zusatzes, z. B. das OH^-, in den Auflösungsprozeß eingreift.

6. Korngrenzen. Wenn die Schmelze nicht sehr vorsichtig gekühlt wird, wobei die Kristallisation unregelmäßig ist, so gelingt es bei Ätzung unter Zusatz von OH^-, die Korngrenzen auf den geätzten Platten sichtbar zu machen. Bei fortgeschrittener Auflösung brechen dann die Stücke längs dieser Korngrenzen auseinander. Bekanntlich ist in der Metallographie, wo man stets mit Kristallaggregaten zu tun hat, die Ätzung als Methode zur Sichtbarmachung der Korngrenzen sehr gebräuchlich.

7. Vermutliche Ausdehnung auf andere Salze. Nachdem es uns bewiesen zu sein scheint, daß die ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen angewendete Methode der Ätzfiguren die Hemiedrie des Sylvins nur vorgetäuscht hat, taucht die Frage auf, was von den übrigen Fällen zu halten ist, wo eine analoge Unsymmetrie im Gegensatz zur höheren Symmetrie des Gitters behauptet wird. Einige provisorische Versuche am KBr

haben das gleiche Verhalten wie beim Sylvin ergeben. Wir möchten demnach behaupten, daß alle Alkalihalogenide mit ihrem holoedrischen Gitter auch wirklich holoedrisch sind.

Ebenso erledigt sich wohl auch der Widerspruch beim Salmiak, auf den Wyckoff[1]) hingewiesen hat.

Wir möchten aber noch weitergehen und vermuten, daß alle Salze, die keine optische Aktivität zeigen, aber bisher den sogenannten plagiedrisch-hemiedrischen Klassen zugewiesen worden sind, denselben nicht angehören. Das sind z. B. $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ (kubisch pentagondodekaedrisch, Klasse des Natriumchlorats).

Zum Schluß wollen wir nicht verfehlen, Herrn Prof. Fajans für sein stetes Entgegenkommen unseren wärmsten Dank auszusprechen.

München, Chem. Laborat. der Bayer. Akad. d. Wiss., Phys.-chem. Abt.

---

[1]) R. W. G. Wyckoff, l. c.; siehe auch P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923, S. 179.

Notiz über die Quantelung des Rotators und die Koordinatenwahl in der neuen Quantenmechanik[1]).

Von **Otto Halpern** in Wien.

(Eingegangen am 5. Juni 1926).

Nach Berechnung der Energieniveaus des Rotators wird die ausgezeichnete Stellung der kartesischen Koordinaten bei Gewinnung der Hamiltonschen Funktion der neuen Mechanik dargelegt.

1. Quantelung des Rotators. Die Born-Heisenberg-Jordansche Quantenmechanik bezieht sich in ihrer Matrizengestalt auf Systeme, deren Koordinaten in der klassischen Mechanik periodische Funktionen der Zeit sind. Die Hamiltonsche Funktion der neuen Quantenmechanik wird dabei so gewonnen, daß man in die klassische Hamiltonsche Funktion, ausgedrückt in kartesischen Koordinaten, an Stelle einer jeden Koordinate und eines jeden Impulses die zugehörige Matrix einsetzt. Systeme mit zyklischen Koordinaten, wie z. B. der Rotator, fallen zunächst außerhalb des Geltungsbereiches dieser Methode. Will man nun nicht zu ihrer Berechnung Systeme mit mehreren Freiheitsgraden einführen, die kinematischen Nebenbedingungen unterworfen sind, so bietet sich folgende Methode, mit der wir zyklische in Librationsbewegungen umschreiben.

Durch die bekannte Poincarésche Transformation

$$q = \sqrt{2p_\varphi}\cos\varphi, \quad p = -\sqrt{2p_\varphi}\sin\varphi$$

geht in der klassischen Mechanik das zyklische System des Rotators mit der Hamiltonschen Funktion

$$H = \frac{1}{2J}p_\varphi^2$$

in ein Librationssystem mit der neuen Hamiltonschen Funktion

$$H' = \frac{(p^2+q^2)^2}{8J}$$

über. Die neuen Koordinaten sind periodische Funktionen der Zeit, sogar mit der gleichen Periode wie die Lagenkoordinaten irgend eines Punktes des Rotators. Ganz analog dem Vorgang bei kartesischen

[1]) Vgl. Naturwiss. **14**, 488, 1926, Nr. 21.

Koordinaten bilden wir jetzt die Hamiltonsche Funktion in der Matrizengestalt

$$H = \frac{1}{8J}(p^4 + p^2q^2 + q^2p^2 + q^4). \tag{1}$$

Die Integration des neuen Problems gestaltet sich sehr einfach. Man überzeugt sich zunächst davon, daß

$$p^2 + q^2 = P_n$$

eine Diagonalmatrix ist. Dann lauten die Bewegungsgleichungen unter Anwendung der Vertauschungsrelation

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}\mathbf{1}, \tag{2}$$

$$\dot{q} = \frac{1}{4J}(pP + Pp), \tag{3}$$

$$\dot{p} = -\frac{1}{4J}(qP + Pq). \tag{4}$$

Durch Elimination aus (3) und (4) ergibt sich

$$\ddot{q} = -\frac{1}{J}(qH + Hq) + \frac{h^2}{16\pi^2J^2}q \tag{5}$$

oder

$$4\pi^2\nu_{mn}^2 = \frac{1}{J}(H_m + H_n) - \frac{h^2}{16\pi^2J^2}, \tag{6}$$

$$4\pi^2(H_m - H_n)^2 = \frac{1}{J}(H_m + H_n) - \frac{h^2}{16\pi^2J^2}. \tag{6a}$$

H_n muß nach (6a) eine quadratische Funktion von n sein; man erhält durch Koeffizientenvergleichung

$$H_n = \frac{(n+\gamma)^2h^2}{8\pi^2J}. \tag{7}$$

γ ist mit Hilfe von (2) zu bestimmen.

Zunächst erhalten wir aus (3) und (4) durch Division

$$p_{mn} = \pm i\,q_{mn}. \tag{8}$$

Das doppelte Vorzeichen in (8) ist zu beachten.

Setzen wir

$$p_{ik} = -i\,q_{ik} \qquad (i > k),$$

so muß

$$p_{rs} = i\,q_{rs} \qquad (r < s)$$

sein, da andernfalls (2) nicht erfüllt werden kann. Zählen wir n von 0, so gewinnen wir für γ den Wert $+\frac{1}{2}$. Wir begnügen uns mit der Angabe

des Resultates, ohne diese einfachen algebraischen Überlegungen in extenso wiederzugeben.

2. Bemerkungen über die Koordinatenwahl. Es läge nun nahe, diesen recht einfachen Rechenvorgang, der jedes zyklische Problem auf die „Potenz“ eines Oszillatorenproblems umformt, ganz allgemein zur Integration aller gequantelten Probleme heranzuziehen, die ja nach Einführung der Wirkungsvariablen durchweg zyklische Systeme geworden sind. Rechnet man dies für einige Fälle aus, so ergibt sich ein vollkommenes Versagen dieses Versuchs. Dies hat im folgenden seine Ursache. Betrachten wir zunächst die Hamiltonsche Funktion $\boldsymbol{H}$ in Matrizengestalt, die wir durch Transskription des klassischen Ausdrucks H in kartesischen Koordinaten gewonnen haben, und gehen wir von den Matrizen $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{p_x}$ zu neuen Matrizen $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{p}$ über, so daß auch bei dieser Transformation die Vertauschungsrelation

$$\boldsymbol{p_x x - x p_x = p q - q p = \frac{h}{2\pi i} 1}$$

gewahrt bleibt, so ergibt sich: $\boldsymbol{H(x, p_x) \to H'(p, q)}$. Dadurch werden die Werte der Energieniveaus nicht geändert, wie aus dem Eindeutigkeitssatz von Born-Heisenberg-Jordan folgt. Dieser Matrizentransformation entspricht eine Berührungstransformation mit dem Ergebnis

$$x, p_x \to q, p; \quad H(x, p_x) \to H'(p, q).$$

Wenn wir jetzt H' in Matrizengestalt aufschreiben, so geht sie nicht in die Form $\boldsymbol{H'}$ über, sondern etwa in $\boldsymbol{H^*}$. $\boldsymbol{H^*}$ aber würde andere Termwerte liefern als $\boldsymbol{H'}$. (Man kann sich leicht im Einzelfall überzeugen, daß es auf diese Weise z. B. möglich ist, dem Oszillator die Energieniveaus des Rotators zu geben und umgekehrt.) Daraus folgt zwingend, daß es für die Anwendung der Matrizenrechnung notwendig ist, die Hamiltonsche Funktion des Systems in kartesischen Koordinaten in den Matrixkalkül herüberzunehmen. Innerhalb der Matrizenrechnung sind dann alle Koordinaten erlaubt, die unter Wahrung der Vertauschungsrelation auseinander hervorgehen. Bei dem augenblicklichen Stande der Quantenmechanik und bei unserer Unkenntnis von der Koppelung zwischen Materie und Äther können wir keine völlig befriedigende Erklärung dieser merkwürdigen ausgezeichneten Stellung der kartesischen Koordinaten geben. Wir glauben, daß sie in dem Zusammenhang der Matrix der Bewegungskomponenten mit der elektromagnetischen Ausstrahlung ihren Grund hat, da lediglich für kartesische Koordinaten einfache Beziehungen zwischen der Bewegung und Frequenz und Intensität

der Ausstrahlung bestehen. Die Bewegungsfrequenzen sind im Matrixkalkül mit den Strahlungsfrequenzen identisch, ändern sich infolgedessen nicht bei einer Koordinatentransformation. Im Limes sollen sie in die klassischen Frequenzen übergehen, die ihrerseits durch die Frequenzen der kartesischen Koordinaten bestimmt sind. Kombinationsprinzip und Frequenzbedingung müßten ihre Gestalt ändern, wenn der Ausgangswert für die Hamiltonsche Funktion nicht in kartesischen Koordinaten angegeben würde.

Was die von uns erhaltenen Energiewerte des Rotators anlangt, unterscheiden sie sich von der unter Anwendung kinematischer Nebenbedingungen aus dem Drehimpulssatze zu erlangenden Formel nur um die additive Konstante $\frac{h^2}{32\pi^2 J^2}$, die bei konstantem Trägheitsmoment belanglos ist[1]).

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Wien.

[1]) Anm. b. d. Korr.: Vergleiche die inzwischen erschienene Arbeit von L. Mensing über die Rotationsschwingungsbanden (ZS. f. Phys. **36**, 814, 1926).

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs.

Von **J. Kasarnowsky** in Moskau.

(Eingegangen am 5. Juni 1926.)

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs ergibt sich aus der Gitterenergie eines Hydrids. Die theoretische Berechnung der letzteren Größe ist vorläufig unmöglich, weil bei den Hydriden, ebenso wie bei den Li-Salzen das Abstoßungspotential sich offenbar nicht durch ein einziges Glied mit r^{-n} darstellen läßt. Eine angenäherte Berechnung gelingt durch Heranziehung der experimentellen Gitterenergien der Alkalihalogenide. Es wird an diesen die Frage untersucht, wie sich die Abstoßungsenergie beim Ersatz eines Ions mit Achterschale durch ein Ion mit Zweierschale ändert, was zu dem Satz führt: Die Gitterenergie eines Alkalihydrids (Erdalkalihydrids) ist nahe gleich der Gitterenergie eines Alkalihalogenids (Erdalkalihalogenids) von gleichem Molekularvolumen und gleichem Gittertypus. Daraus findet man aus drei Einzelbestimmungen übereinstimmend $E_H - D_H = -62 \pm 4$ kcal und $E_H = -22$ kcal, welche Werte noch auf andere Weise gestützt werden. Die Anlagerung eines Elektrons an das Wasserstoffatom erfolgt somit — im Gegensatz zu den Halogenen — unter Energieverbrauch.

§ 1. In der Chemie war es bekannt, daß Wasserstoff mit den Alkali- und Erdalkalimetallen wohldefinierte kristallisierte Verbindungen von der Zusammensetzung Na H, $Ca H_2$ gibt. Durch einige schöne Experimentaluntersuchungen der letzten Jahre wurde der Salzcharakter dieser Hydride sichergestellt[1]). Der Wasserstoff spielt darin die Rolle eines Halogens, indem er das negative Ion bildet[2]). Es war daher anzunehmen, daß dem Wasserstoff ebenfalls eine bestimmte Elektronenaffinität zukommt[3]). Zur Ermittlung dieser interessanten Verwandtschaftsgröße kommen a priori zwei Wege in Betracht:

a) Berechnung nach der Bohrschen Theorie des Energieunterschiedes zwischen Wasserstoffatom und Wasserstoffanion,

b) aus der Gitterenergie eines Hydrids.

Der erste Weg ist vorläufig ungangbar, denn die Struktur des H^--Ions ist nicht bekannt, während die durch eine willkürliche Modellvorstellung bedingte Unsicherheit sich nicht übersehen läßt. Gelingt uns dagegen die Ermittlung der Gitterenergie eines Hydrids, so ergibt

---

[1]) K. Moers, ZS. f. anorg. Chem. **113**, 179, 1920; D. C. Bardwell, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2499, 1921; K. Peters, ZS. f. anorg. Chem. **131**, 140, 1923; G. Hüttig und Krajewski, ebenda **141**, 133, 1924.

[2]) Bemerkenswert ist, daß die physikalische Zugehörigkeit des Wasserstoffs zu den Halogenen sich scharf in der Gültigkeit von Linearbeziehungen äußert. W. Biltz, ZS. f. Elektrochem. **28**, 65, 1922.

[3]) K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **26**, 493, 1920.

sich mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses[1]) sogleich die gesuchte Elektronenaffinität (E_H)

$$E_H = Q_{MH} - U_{MH} + S_M + J_M + D_H. \qquad (1)$$

Das Problem kommt somit auf die Berechnung der Gitterenergien der Hydride hinaus.

§ 2. Die theoretische Berechnung dieser Größen stößt auf Schwierigkeiten. Geht man von der Bornschen Gleichung für die Gitterenergie eines Kristalls vom NaCl-Typus aus[2]):

$$U = 279 \,.\, 2{,}2017 \left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(\frac{\varrho}{M}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad (2)$$

welche sich bei Alkalihalogeniden (mit Ausnahme der Li-Salze) gut bewährt hat[2]), so ist zunächst der Abstoßungsexponent n zu ermitteln, der durch Kompressibilität und Dichte bestimmt ist. Da über die Kompressibilität der Hydride keine Daten vorliegen, muß man sich mit einem Analogieschluß helfen. Joos und Hüttig[3]), welche kürzlich einen bemerkenswerten Vorstoß in dieser Richtung unternahmen, setzten

$$n_{KH} = n_{LiCl},$$

weil, wie angenommen wird, H^- und Li^+ gleichgebaute Elektronenhüllen haben (Heliumkonfiguration). Aus Kompressibilität[4]) und Dichte[5]) der Li-Salze ergab sich dann

$$n_{MH} \sim n_{LiX} \sim 6,$$

woraus mit Hilfe von (2) unter Benutzung der von Moissan[6]) bestimmten Dichten der Alkalihydride die Gitterenergien von NaH, KH, RbH, CsH berechnet wurden. Mittels (1) wurde sodann für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs der Wert $E_H = 23$ kcal gewonnen.

Eine nähere Prüfung zeigt, daß das Verfahren leider nicht einwandfrei ist. Zunächst sind die experimentellen Unterlagen, nämlich die benutzten Werte für die Dichten der Hydride sehr unsicher (siehe weiter unten). Dann entstehen auch Bedenken gegen die Berechnungsart. Bevor man nämlich Gleichung (2) auf die Hydride anwendet, erscheint es ratsam, an der Erfahrung zu prüfen, ob sie für die Lithiumsalze gilt. In Tabelle 1

---

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919; F. Haber, ebenda S. 750.

[2]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 2. Aufl., 1923.

[3]) G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 1926.

[4]) E. Saerens, Chem. Zentralbl. 1924, **2**, 423.

[5]) F. Pohle, Dissertation Jena (zitiert nach Joos und Hüttig).

[6]) H. Moissan, C. R. **134**, 18, 72, 1902; **136**, 587, 1903.

sind die theoretischen Gittertheorien der Li-Salze [aus (2) mit Hilfe der von Joos und Hüttig[1]) angegebenen n-Werte und den Dichten[2]) berechnet] mit den „experimentellen" Gitterenergien[3]) (aus dem Born-schen Kreisprozeß) verglichen.

Tabelle 1. Gitterenergien in kcal.

Salz	$U_{\text{theoret.}}$	$U_{\text{exp.}}$	Δ
LiCl	188,5	205	16,5
LiBr	175,6	191	15,4
LiJ	160,2	176	15,8

Wie ersichtlich, sind die theoretischen U-Werte um etwa 16 kcal zu klein[4]), während bei den übrigen Alkalisalzen die Abweichungen höchstens 5 bis 6 kcal betrugen[5]). Wir müssen daraus schließen, daß die Annahme einer mit r^{-n} proportionalen Abstoßungsenergie und die daraus entspringende Gleichung (2) bei den Li-Salzen versagen[6]). Offenbar bedingt die geringere Symmetrie der Heliumkonfiguration ein komplizierteres Abstoßungsgesetz. Somit fällt auch der Wert $E_H = 23$ kcal, der jedenfalls viel zu hoch ist (siehe weiter unten).

§ 3. Eine angenäherte Berechnung der Gitterenergien der Hydride gelingt wie folgt. Die Gitterenergie läßt sich nach Born zerlegen in die Arbeit gegen die Coulombschen Kräfte (A) und die Abstoßungsenergie der Elektronenhüllen (B). Wir haben

$$U = A - B. \tag{3}$$

Während (bei gegebenem Gittertypus und Ionenladung) die elektrostatische Energie A durch das Molekularvolumen bestimmt wird (Madelung), hängt der nichtelektrostatische Anteil B vom Ionenbau ab und bleibt vorläufig der theoretischen Berechnung unzugänglich. Dagegen kommen wir weiter unter Benutzung der experimentellen Gitterenergien. Wir stellen die Frage: Wie ändert sich die Abstoßungsenergie beim Ersatz eines Ions mit Achterschale durch ein Ion mit Zweierschale? Die Antwort ergibt sich in einfacher Weise durch Vergleich der Gitter-

[1]) l. c.

[2]) Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 588, 1904.

[3]) Der Zusammenstellung bei H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **19**, 141, 1923 entnommen.

[4]) Bei Berechnung der „experimentellen" U-Werte mit den von Joos und Hüttig benutzten Einzeldaten beträgt die Diskrepanz im Mittel 18 kcal (13, 20 und 22 kcal).

[5]) l. c.

[6]) Siehe auch Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.

energien der Li-Salze mit denjenigen anderer Alkalihalogenide von gleichem Molekularvolumen (V). Nimmt man z. B. Li J ($V = 32{,}96$) und Na Br ($V = 32{,}13$), so gilt

$$U_{\mathrm{Li\,J}} = A_{\mathrm{Li\,J}} - B_{\mathrm{Li\,J}},$$
$$U_{\mathrm{Na\,Br}} = A_{\mathrm{Na\,Br}} - B_{\mathrm{Na\,Br}}.$$

Da

$$A_{\mathrm{Li\,J}} \sim A_{\mathrm{Na\,Br}},$$

folgt

$$B_{\mathrm{Na\,Br}} - B_{\mathrm{Li\,J}} = U_{\mathrm{Li\,J}} - U_{\mathrm{Na\,Br}} = 176 - 169^{1}) = 7\,\mathrm{kcal}.$$

Bei Li J ist die Abstoßungsenergie nicht größer, wie oft angenommen wurde, sondern etwas kleiner (oder gleich) als bei Na Br. In Tabelle 2 sind die experimentell gefundenen Gitterenergien der Li-Salze[1]) mit denjenigen verglichen, die sich für gleiche V aus der Gleichung $U = 545 \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{V}}$ ergeben ($U_{\mathrm{ber.}}$). Die letzte Spalte enthält die Differenz der Abstoßungsenergien zwischen Alkalihalogenid und Li-Halogenid von gleichem Molekularvolumen.

Tabelle 2. Gitterenergien in kcal.

Salz	$U_{\mathrm{ber.}}$	$U_{\mathrm{exp.}}$	Δ
Li F	253	254	1
Li Cl	199	205	6
Li Br	186	191	5
Li J	170	176	6

Das Resultat lautet: Beim Ersatz (bei gleichbleibendem Molekularvolumen des Salzes) eines Alkaliions mit Achterschale durch Li^+ nimmt die Abstoßungsenergie etwas ab, aber jedenfalls nicht zu.

Da Li^+ und H^- gleichen Bau haben (Heliumkonfiguration), dürfen wir versuchen, dieses Ergebnis auch auf die Hydride zu übertragen, was unter Hinzuziehung der Erdalkalihydride zu dem Satz führt:

Die Gitterenergie eines Alkalihydrids (Erdalkalihydrids) ist nahezu gleich der Gitterenergie eines Alkalihalogenids (Erdalkalihalogenids) von gleichem Molekularvolumen und gleichem Gittertypus[2]). Damit ist der einzuschlagende Weg gewiesen.

§ 4. Bei der Auswahl der zur Berechnung nötigen experimentellen Daten für die Hydride ist wegen ihrer enormen Zersetzlichkeit größte

---

[1]) l. c.

[2]) Diese Annahme kann vielleicht zu Bedenken Anlaß geben. Über ihre Zulässigkeit entscheidet der Erfolg. Wesentlich ist aber, daß die elektrostatische Energie den Hauptteil der Gitterenergie ausmacht, während die Abstoßungsenergien den Charakter von Korrektionsgliedern tragen, deren Differenz, um die es sich hier handelt, jedenfalls klein bleibt.

Kritik geboten. Wir brauchen Bildungswärmen und Dichten. Die ersteren sind für LiH, NaH, CaH_2, BaH_2 bekannt[1]) und dürfen ohne weiteres benutzt werden. Dagegen bietet die Dichtebestimmung bei den Alkalihydriden außergewöhnliche Schwierigkeiten[2]). Geringste Feuchtigkeitsspuren, z. B. in der benutzten Flüssigkeit, bewirken eine Zersetzung etwa nach

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2,$$

wobei anhängende Wasserstoffbläschen zu niedrige Dichten vortäuschen könnten. Bei den Moissanschen Dichtemessungen[3]) an NaH, KH, RbH und CsH, welche mehr qualitativen Charakter tragen, vermissen wir die nötigen Vorsichtsmaßregeln. Diese Werte sollen daher nicht benutzt werden. Dagegen verdankt man Moers[2]) eine mit peinlichster Sorgfalt ausgeführte Dichtebestimmung von Lithiumhydrid. Bei den Erdalkalihydriden sind die Dichten von CaH_2 und BaH_2 bekannt[4]). Diese dürfen verwandt werden, weil hier keine solchen experimentellen Schwierigkeiten vorliegen (die Erdalkalihydride sind viel weniger zersetzlich als die Alkalihydride). Tabelle 3 enthält die zur Berechnung benutzten Daten.

Tabelle 3.

Salz	Dichte	Bildungswärme in kcal pro Mol
LiH	0,816	21,6
NaH	—	17
CaH_2	1,7	45
BaH_2	4,21	37,5

§ 5. Vergleicht man die Molekularvolumina der Alkali- und Erdalkalihydride mit denjenigen der entsprechenden Halogenide, so schließen sich, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, die Hydride eng an die Fluoride an.

Tabelle 4. Molekularvolumina in cm^3.

X =	H	F[5])	Cl[5])	Br[5])	J[5])
LiX	9,80	9,97	20,53	25,09	32,98
CaX_2	24,8	24,6	50,0	58,8	74,2
BaX_2	33,1	36,3	54,0	62,2	76,0

[1]) Guntz, C. R. **123**, 694, 1896; Moers, ZS. f. anorg. Chem. **113**, 195, 1920; de Forcrand, C. R. **140**, 990, 1905; Brönsted, ZS. f. Elektrochem. **20**, 81, 1914; Guntz, C. R. **136**, 1071, 1903.

[2]) K. Moers, ZS. f. anorg. Chem. **113**, 195, 1920.

[3]) l. c.

[4]) H. Moissan, C. R. **127**, 29, 1898; Guntz, ebenda **132**, 963, 1901.

[5]) Aus den Dichten (Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923).

Wir setzen daher nach § 3:

$$\left.\begin{aligned} U_{Ca\,H_2} &= U_{Ca\,F_2}, \\ U_{Ba\,H_2} &= U_{Ba\,F_2} + \Delta, \\ U_{Li\,H} &= U_{Li\,F}\ ^{1}). \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Lithiumhydrid zeigt ebenso wie Lithiumfluorid ein Kristallgitter vom NaCl-Typus[2]). Von Calciumhydrid und Bariumhydrid ist die Kristallstruktur nicht bekannt[3]). Sollte sie aber von dem Flußspattypus abweichen, so würde dadurch das Resultat nicht wesentlich geändert, da die Umwandlungsenergien polymorpher Formen gering sind. Im Falle des Bariumhydrids ist wegen des merklichen Unterschiedes in den Molekularvolumina eine Korrektion anzubringen, was durch Interpolation gelingt (siehe weiter unten).

Zuerst soll die Größe $E_F - D_F$ (Elektronenaffinität — Dissoziationsarbeit) ermittelt werden, welche als Grundlage dienen wird. Mangels experimenteller Angaben müssen zur Berechnung von $E_F - D_F$ die theoretischen Gitterenergien der Fluoride herangezogen werden, was zugleich eine Prüfung der theoretischen U-Werte gestattet. Die Gitterenergien der Alkalifluoride ergeben sich aus

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{\varrho}{M}}\ ^{4}), \quad (5)$$

diejenigen der Erdalkalifluoride aus

$$U = 1770 \sqrt[3]{\frac{\varrho}{M}}\ ^{4}). \quad (6)$$

Für die Bildungswärmen (Q) der Fluoride nehmen wir die neuen Werte von v. Wartenberg und Fitzner[5]), die von den älteren Angaben stark abweichen, aber zuverlässig sind. Die Ionisierungsarbeiten der Metalle[6]) (J_M) sind praktisch fehlerfrei. Dagegen können die Sublimationswärmen[6]) (S_M) von Ca, Sr, Ba mit einem Fehler von etwa

---

[1]) Dieser Fall weicht von dem in § 3 behandelten etwas ab, indem im LiF bereits ein Ion mit Heliumkonfiguration vorliegt.

[2]) J. Bijvoet und A. Karssen, Kon. Akad. Wetensch. **31**, 49, 1922.

[3]) Es ist aber wahrscheinlich, daß CaH_2 und BaH_2 dieselbe Gitterstruktur haben, wie CaF_2 (und BaF_2). Die Änderung des MV bei Ersatz von Ca durch Ba ($\Delta V_{Ca\,Ba}$) ist nämlich bei den Hydriden nahe dieselbe wie bei den Fluoriden:

	Hydride	Fluoride	Chloride	Bromide	Jodide
$\Delta V_{Ca\,Ba}$ . . .	8,7	11,8	4	3,6	1,8

[4]) M. Born, l. c.

[5]) H. v. Wartenberg und O. Fitzner, ZS. f. anorg. Chem. **151**, 313, 1926; H. v. Wartenberg, ebenda, S. 326.

[6]) l. c.

10 kcal behaftet sein (Schätzungswerte), was jedoch für $E_F - D_F$ eine Unsicherheit von nur 5 kcal mit sich bringt. Zur Berechnung von $E_F - D_F$ dienen die Gleichungen

$$E_F - D_F = Q_{MF} + J_M + S_M - U_{MF} \quad \text{(für MF)},$$
$$E_F - D_F = \tfrac{1}{2}(Q_{MF_2} + J_M + S_M - U_{MF_2}) \quad \text{(für } MF_2\text{)}.$$

Tabelle 5 enthält die benutzten Daten und die damit errechneten Werte für $E_F - D_F$.

Tabelle 5.

Salz	Dichte[1])	U in kcal	Q in kcal pro Mol	S_M	J_M	$E_F - D_F$
NaF	2,726	220	136,6	27	117	61
KF	2,369	190	134,5	22	99	66
CaF_2	3,180	609	289,4	(35)	410	63
SrF_2[2])	4,22	571	289,3	(35)	381	67
BaF_2[2])	4,828	535	279,0	(35)	347	63

Im Mittel 64 ± 3 kcal.

Die Übereinstimmung ist bemerkenswert und bildet eine weitere Stütze für die Sicherheit der Bornschen Gleichungen (5) und (6). Falls der neue spektroskopische Wert für die Elektronenaffinität des Fluors[3]) $E_F = 94$ kcal richtig ist, ergibt sich mit $E_F - D_F = 64$ die Dissoziationsarbeit des Fluors (pro $\frac{1}{2}F_2$) zu 30 kcal, welcher Wert, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, sehr plausibel erscheint.

Tabelle 6. Dissoziationsarbeit in kcal pro $\frac{1}{2}X_2$.

D_H	D_F	D_{Cl}	D_{Br}	D_J
33—50	30	27	23	18

§ 6. Es sollen nun die Gitterenergien von CaH_2, BaH_2, LiH und daraus die Größe $E_H - D_H$ berechnet werden. Aus (4) folgt:

$$U_{CaH_2} = U_{CaF_2} = 609 \text{ kcal}.$$

Für U_{BaH_2} findet man nach Umrechnung auf $V = 33{,}1$ [mit Hilfe von Gleichung (6)]

$$U_{BaH_2} = 551 \text{ kcal}.$$

[1]) Henglein, ZS. f. anorg. Chem. **120**, 77, 1922; Merwin, Sill. Journ. **32**, 430, 1911. Im Landolt-Börnstein 1923 wird für das spezifische Gewicht von SrF_2 irrtümlicherweise der Poulencsche [Ann. chim. phys. (7) **2**] Wert 2,44 angegeben, der sich auf das amorphe Salz bezieht. Wir benutzten den Wert von Schröder (4,22) (Dichtigkeitsmessungen Heidelberg).

[2]) Strontiumfluorid und Bariumfluorid zeigen ein Gitter vom Flußpattypus (Davey, Amer. Phys. Soc. November 1921).

[3]) E. v. Angerer und A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925.

Endlich ergibt sich U_{LiH} aus dem experimentellen U-Wert für LiF

$$U_{LiH} = U_{LiF} = Q_{LiF} + S_{Li} + J_{Li} - (E_F - D_F)$$
$$= 145 + 50 + 123 - 64 = 254 \text{ kcal}.$$

Zur Ermittlung von $E_H - D_H$ brauchen wir nur die Differenzen der Gitterenergien. Auf bekannte Weise folgt:

$$E_H - D_H = (E_F - D_F) + (Q_{LiH} - Q_{LiF}) - (U_{LiH} - U_{LiF})$$
$$= 64 + (17 - 145) = -64 \text{ kcal}$$

und

$$E_H - D_H = (E_F - D_F) + \tfrac{1}{2}(Q_{CaH_2} - Q_{CaF_2}) - (U_{CaH_2} - U_{CaF_2})$$
$$= 64 + \tfrac{1}{2}(45 - 289) = -58 \text{ kcal}.$$

Aus $U_{BaH_2} = 551$ findet man analog $E_H - D_H = -66$ kcal. Wir erhalten somit für $E_H - D_H$ aus

LiH	CaH_2	BaH_2
− 64	− 58	− 66

Im Mittel -62 ± 4 kcal.

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Mit $D_H = 40$ kcal ergibt sich schließlich

$$E_H = -22 \text{ kcal}.$$

§ 7. Es erschien wünschenswert, den soeben abgeleiteten Wert noch auf einem anderen Wege zu stützen. Dies gelingt unter Hinzuziehung der Ionengrößen. Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die Molekularvolumina der untersuchten Hydride sehr nahe gleich sind denjenigen der entsprechenden Fluoride. Wir dürfen daraus schließen, daß H^- und F^- gleiche Größe (Wirkungssphäre, „radius of combination") haben[1]). Nach Born[2]) müssen dann auch die Hydratationswärmen (W) der gasförmigen Ionen gleich sein

$$W_{H^-} = W_{F^-}.$$

Aus der Fajansschen[3]) Beziehung

$$U_{MX} = W_{M^+} + W_{X^-} - L_{MX}$$

(wo L_{MX} die Lösungswärme bedeutet) folgt ferner

$$U_{MH} - U_{MF} = (W_{H^-} - W_{F^-}) - (L_{MH} - L_{MF}) = -(L_{MH} - L_{MF}).$$

[1]) Über Additivität des MV und Gitterabstände siehe W. H. Bragg und W. L. Bragg, X-rays and Crystal-Structure, London 1925; W. P. Davey, Amer. Phys. Soc. August 1921; K. Fajans und H. Grimm, ZS. f. Phys. **2**, 299, 1920.

[2]) M. Born, ebenda **1**, 45, 1920.

[3]) K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 549, 709, 1919.

Bei den Natriumhalogeniden bleiben die Lösungswärmen in den Grenzen + 1 bis — 1 kcal. Wir vernachlässigen daher das Glied $(L_{NaH} - L_{NaF})$ und erhalten

$$U_{NaH} = U_{NaF} = 220\,\text{kcal},$$

woraus in bester Übereinstimmung mit dem obigen sich ergibt

$$E_H - D_H = Q_{NaH} + S_{Na} + J_{Na} - U_{NaH}$$
$$= 17 + 27 + 117 - 220 = -59\,\text{kcal}.$$

§ 8. Eine Prüfung ist noch in anderer Weise möglich. Fajans und Grimm[1]) haben Linearbeziehungen zwischen den Molekularvolumina der Alkalihalogenide festgestellt, die für Kristalle vom Steinsalztypus mit großer Genauigkeit erfüllt werden. Es gelten Gleichungen von der Form

$$V_{NaX} = \alpha . V_{LiX} + a,$$
$$V_{MF} = \beta . V_{MCl} + b,$$

welche von den Verfassern benutzt wurden, um die fehlenden MV von RbF und CsF zu ermitteln. Verfahren wir ebenso für Natriumhydrid, so ergibt sich dessen MV aus

$$V_{NaX} = 1{,}112\ V_{LiX} + 4{,}25^1)$$

mit $V_{LiX} = V_{LiH} = 9{,}8$ zu 15,15. Berechnet man damit nach § 3 die Gitterenergie, so folgt

$$U_{NaH} = 220\,\text{kcal},$$

und daraus in Übereinstimmung mit dem früheren

$$E_H - D_H = -59\,\text{kcal}.$$

§ 9. Für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs wurde oben der Wert $E_H = -22$ kcal wahrscheinlich gemacht. Der mögliche Fehler läßt sich schwer abschätzen, doch wird er 20 kcal kaum übersteigen. Wir gelangen damit zu dem Schluß, daß, im Gegensatz zu den Halogenen die Elektronenaffinität des Wasserstoffs jedenfalls negativ ist und zwischen 0 und — 40 kcal liegt. Wurden 1919, als die Berechnung dieser Größe für die Halogene gelang[2]), deren positive Werte als Stütze der Kosselschen Ansichten betrachtet, so darf ein negativer Wert von E_H keinesfalls als Einwand gegen die genannte Theorie angesehen werden. Der Fall der Hydride ist dadurch interessant, daß hier sämtliche Teilreaktionen des Bornschen Kreisprozesses — mit Ausnahme der Kristall-

---

[1]) l. c.

[2]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919; K. Fajans, ebenda, S. 714.

bildung aus den gasförmigen Ionen — unter Energieverbrauch vor sich gehen. Das Prinzip „Energie auf Kredit" ist hier bis zum Schluß verwirklicht, indem die positive Bilanz einzig und allein durch die Gitterenergie bedingt wird. Vielleicht hängt damit zusammen, daß die Hydridbildung aus Metall und Wasserstoff auch bei 400° noch sehr träge verläuft.

Zusammenfassung.

1. An den experimentellen Gitterenergien der Alkalihalogenide wird untersucht, wie sich das Abstoßungspotential bei Ersatz eines Kations mit Achterschale durch ein solches mit Zweierschale (Li^+) ändert. Das Ergebnis — auf die Anionen erweitert — ermöglicht eine angenäherte Berechnung der Gitterenergien der Hydride.

2. An Hand der sichersten Daten für die Dichten der Hydride werden die Gitterenergien von LiH, CaH_2, BaH_2 ermittelt, woraus, unter Verwendung des neu berechneten Wertes $E_F - D_F = 64 \pm 3$ kcal, sich für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs $E_H = -22$ kcal ergibt.

3. Die Betrachtung der Ionengrößen und Hydratationswärmen liefert eine weitere Stütze für den obigen Wert.

4. Ein negativer Wert für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs steht in keinem Widerspruch mit der elektrostatischen Theorie der chemischen Affinität.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Mai 1926.

Bemerkungen zur Konstitution der Atome Sc bis Ni.

Von **R. Samuel** und **E. Markowicz** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Mai 1926.)

Es wird ein Vergleich zwischen dem System der Wertigkeiten und dem paramagnetischen Verhalten der Ionen der Elemente Sc bis Ni angestellt. Aus dem chemischen Tatsachenmaterial wird ein Schema der Elektronenanordnung gefolgert. Die Diskussion dieses Schemas ergibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Notwendigkeit, in Gestalt der Aufrechterhaltung der Unterteilung der 3_3-Untergruppe in zwei Teiluntergruppen einen individualisierenden Faktor einzuführen.

Grimm und Sommerfeld[1]) haben kürzlich erneut Zusammenhänge zwischen der Elektronenkonfiguration der Atome und ihrem chemischen Verhalten aufgewiesen. Sie haben dabei naturgemäß mehr die Eigenschaften der einzelnen Gruppen durch die Perioden des Systems der Elemente hindurch verfolgt. Für die Elemente Sc bis Ni hat Hund[1]) auf der Grundlage des spektroskopischen Befundes Besetzungszahlen der Elektronengruppen angegeben. Wir wollen im folgenden versuchen, eine solche Anordnung auf Grund des chemischen Beweismaterials aufzustellen[2]).

Für die metallischen Elemente Sc bis Ni, bei denen unter Beibehaltung der Besetzung der 4_1-Gruppe die 3_3-Untergruppe aufgefüllt wird, scheint uns besonders der starke Wechsel in ihren Wertigkeiten, also der Elektronenabgabe, charakteristisch zu sein[3]). Zwar könnte eingewendet werden, daß ja auch eine ganze Anzahl anderer Metalle ihre Wertigkeit wechseln. Doch treten bei Metallen, wie Pb, Tl, Sn, Hg u. a., stets nur zwei verschiedene Wertigkeiten auf. Auch vollzieht

---

[1]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926; F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925 und **34**, 296, 1925. An diesen beiden Stellen auch weitere Literaturangaben, besonders über die Arbeiten von Heisenberg, Hund, Jordan, Pauli jr. und Stoner.

[2]) Wir stützen uns dabei teilweise auf Ergebnisse von Untersuchungen, die in der letzten Zeit im chemischen Institut der hiesigen Universität unter Leitung von Prof. Jul. Meyer vorgenommen wurden. Auf die Dissertationen von R. Backa: Zur Kenntnis der Vanadinverbindungen (1923), und E. Markowicz: Zur Kenntnis des Vanadins (1926), sei im besonderen hingewiesen. Herrn Prof. Jul. Meyer möchten wir an dieser Stelle für seine freundlichen Ratschläge während der Abfassung dieser Arbeit herzlich danken.

[3]) Vgl. R. Ladenburg Naturwissenschaften 8, 5, 1920, und ZS. f. Elektrochemie **26**, 262, 1920.

sich dieser Wechsel bei ihnen nicht in so ausgesprochen reihenhafter Form wie bei Sc, Ti, V, Cr usw. Ferner ist gewöhnlich die eine der beiden Wertigkeitsstufen die ausschlaggebende, z. B. ist bei Zinn in allen Verbindungen, Verbindungen mit den verschiedensten Anionen, die vierwertige Stufe die beständigere. Wir können sagen, daß an keiner Stelle des periodischen Systems — abgesehen natürlich von Elementen, bei denen ebenfalls eine „Zwischenschale" [Ladenburg[1])] aufgebaut wird — der Anstieg der Wertigkeit mit gleichzeitiger Möglichkeit des Rückfalls in geringere Stufen so zur Charakteristik der Elemente gehört, wie es bei denen der Familie Sc bis Ni der Fall ist. Wie in der darüberstehenden Periode des Systems der Elemente nimmt auch in der Kaliumperiode die maximale Wertigkeit von links nach rechts bis zum Mn von Element zu Element um eins zu, um von da ab wieder unregelmäßig zu fallen (Fe: zwei-, drei-, sechswertig; Co: zwei-, dreiwertig; Ni: zwei-, vielleicht auch vierwertig); aber im Gegensatz zur vorigen Periode kann jedes Element auch leicht in eine schon überwundene Oxydationsstufe zurückkehren: reagiert z. B. Ti zwei-, drei-, vierwertig; V: zwei-, drei-, vier-, fünfwertig; Cr: zwei-, drei-, sechswertig; Mn: zwei-, drei-, vier-, sechs-, siebenwertig. Auffällig ist besonders das deutliche Maximum bei Mn und der unregelmäßige Abfall der folgenden Elemente.

In der folgenden Tabelle 1 geben wir zunächst noch einmal die Elemente Sc bis Ni und ihre Besetzungszahlen nach Hund[2]) wieder und

Tabelle 1.

	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	Wertigkeiten					
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2	*II*?	III				
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2	*II*	III	IV			
23 V	2	2	6	2	6	3	2	*II*	III	IV	V	[3])	
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1	II	III	.	.	VI	[3])
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2	II	*III*	IV	.	VI	VII
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2	II	III	.	.	*VI*	
27 Co	2	2	6	2	6	7	2	II	III				
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2	II	.	*IV*			

[1]) l. c.

[2]) Hund, l. c.

[3]) Zu V^{VI} und Cr^{VII} ist noch zu bemerken, daß die Auffassung der Chemie über ihre Existenz noch schwankt, daß aber nach neueren Arbeiten, besonders auch nach solchen im chemischen Institut der Universität Breslau über V^{VI}, ihr Auftreten durchaus unwahrscheinlich wird, was auch von der Physik im Sinne der Bohrschen Grundanschauung gefordert wird. Vgl. Jul. Meyer und Pawletta, ZS. f. physik. Chemie 1926, erscheint demnächst.

daneben die Wertigkeiten, die sie betätigen. Wir haben dabei die Valenzzahlen, die man mehr oder minder als die der „Haupt"-wertigkeiten betrachten kann und die im allgemeinen in stabilen Verbindungen auftreten, durch fette Blockschrift bzw. durch Fettdruck hervorgehoben, solche, die in ausgesprochen instabilen Verbindungen auftreten bzw. nicht sichergestellt sind, durch Kursivschrift bezeichnet, die nicht beobachteten durch Punkte markiert. Die Koordinationszahlen der Komplexverbindungen haben wir nicht berücksichtigt.

Den Unterschied zwischen reinen Ionenvalenzen und solchen, in denen das Elektron nur „beansprucht" wird (Grimm und Sommerfeld), machen wir nicht. Ob eine reine „Ionenverbindung" (wirkliche Elektronenabgabe) oder eine „ionenähnliche" Verbindung (das Elektron

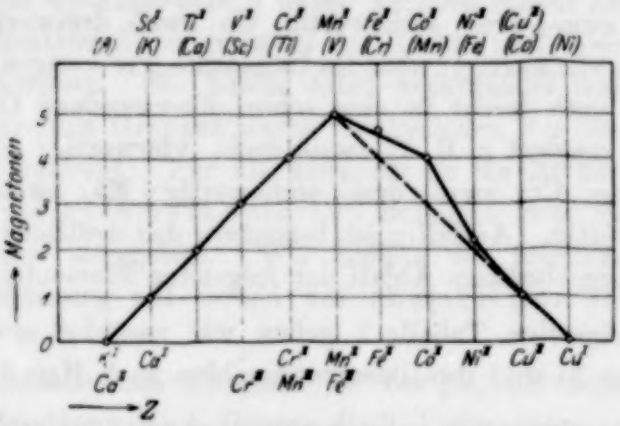


Fig. 1. Die gestrichelte Kurve gibt die Werte, die von Sommerfeld für den Fall des S-Terms als Normalzustand berechnet wurden (a. a. O.), die ausgezogene die Werte nach den Messungen von Cabrera, St. Meyer u. a.

gehört auch dem Atomverband des Metalls an?) eingegangen wird, ist eine Frage, die u. a. auch stark von der Elektronenkonfiguration des Partners abzuhängen scheint.

Abgesehen von der Anomalie des Cr in der obigen Tabelle, die, mag sie auch den spektroskopischen Befund erklären, vom Standpunkt des chemischen Materials aus nicht sehr glaubhaft erscheint, scheint es auch von vornherein schwierig, den merkwürdigen Aufbau des Systems der Wertigkeiten dieser Elemente mit den monoton ansteigenden Besetzungsziffern der 3_2-Gruppe ohne Unterteilung in Teiluntergruppen in Übereinstimmung zu bringen. Da naturgemäß auch verwandte Erscheinungen mit der von der Chemie geforderten Elektronenkonfiguration in Zusammenhang stehen müssen, haben wir noch das paramagnetische Verhalten der Ionen der Elemente Sc bis Ni herangezogen.

Fig. 1 gibt die Kurve wieder, die von Sommerfeld[1]) aufgezeigt wurde. Wir haben an ihr im wesentlichen nur eine formale Änderung vorgenommen. Am Kopf der Figur standen bei Sommerfeld die bei uns eingeklammerten Bezeichnungen an Stelle der Ordnungszahlen. Wir haben sie der Deutlichkeit halber durch die darüberstehenden Zeichen der zweiwertigen Elemente ersetzt. Hierdurch wird klarer zum Ausdruck gebracht, daß z. B. dem Fe^{III}-Ion nicht etwa die Elektronenanordnung des V, sondern des Mn^{II} zugeschrieben wird. In der Tat haben ja das neutrale V-Atom und das Mn^{II}-Ion in toto die gleiche Elektronenzahl. Wir können jedoch heute den Unterschied zwischen der V- und Mn^{II}-Konfiguration angeben, der darin besteht, daß bei dem neutralen V-Atom von den fünf äußeren Elektronen drei in der 3_3- und zwei in der 4_1-Gruppe stehen; dagegen ist anzunehmen, daß bei dem Mn^{II}- und Fe^{III}-Ion kein Elektron mehr in der 4_1-, sondern alle in der 3_3-Gruppe gebunden sind. So spezialisiert also unsere Bezeichnungsweise die Anschauungen, die der Sommerfeldschen Figur zugrunde liegen, wie es heute wohl allgemein üblich ist, deutlicher auf die Elektronenanordnungen, die in der 3_3-Untergruppe vorhanden sind, nachdem die 4_1-Elektronen abgelöst wurden. Das noch einmal zu betonen, scheint uns nicht unnötig zu sein. Denn nun wird die Unstetigkeitsstelle der Kurve (die ja gleichfalls von Anordnungen der 3_3-Untergruppe herrühren soll) nicht mehr der V-Konfiguration, sondern der Mn-Konfiguration zugeordnet, also derselben, bei der auch die Unstetigkeit im systematischen Aufbau der Valenzen beginnt (vgl. Tabelle 1). Die ganze Kurve der Fig. 1 tritt nun mit ihrem systematischen Anstieg vom Sc bis zum Mn und dem unregelmäßigen Abfall vom Mn bis zum Ni in eine überraschende Analogie zum Valenzsystem unserer Elemente. Diese Analogie kann bei der Ungeklärtheit und Verschiedenartigkeit der Materien nicht in den Einzelheiten erwartet werden, ist aber doch deutlich und sichtbar. Einzelnes wird über sie noch unten zu sagen sein.

Wir wollen nun versuchsweise annehmen, daß die verringerte Magnetonenzahl der Ionen der Elemente von Fe^{II} ab damit zusammenhängt, daß in der Fe-Konfiguration erstmalig die 3_{3^2}-Teiluntergruppe mit vier Elektronen voll aufgefüllt ist und daß dies die Verminderung des Ionen-

[1]) Zuerst mitgeteilt bei A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **19**, 221, 1923. Siehe auch Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. 1924, S. 643. Vgl. auch W. Gerlach, Magnetismus und Atombau in Ergebn. d. exakt. Naturw. II, 1923. Dort auch weitere Literaturangaben.

magnetismus verursacht[1]). Von hier ausgehend stellen wir das Schema der Elektronenanordnung der Tabelle 2 auf, das natürlich im einzelnen noch stark hypothetisch ist, aber doch zur Grundlage der Diskussion dienen kann.

Tabelle 2.

	1_1 2_1 2_2	3_1	3_2	3_{32}	3_{33}	4_{11}	Wertigkeiten
21 Sc	10	2	6	1		2	*II*? III
22 Ti	10	2	6	1	1	2	*II* III IV
23 V	10	2	6	1	2	2	*II* III IV V
24 Cr	10	2	6	3	1	2	II ■■■ . . VI
25 Mn	10	2	6	3	2	2	II *III* IV . VI VII
26 Fe	10	2	6	4	2	2	II ■■■ . . *VI*
27 Co	10	2	6	4	3	2	II III
28 Ni	10	2	6	4	4	2	■■ . *IV*

Zu ihm ist zu bemerken:

1. Der Anstieg der Valenzen bis zur VII bei Mn bedeutet naturgemäß, daß es möglich ist, alle Valenzelektronen aus dem Atomverband herauszulösen[2]). Vom Fe ab ist dies nicht mehr möglich. Die abgeschlossene 3_{32}-Teiluntergruppe (TUGr) scheint in toto nicht mehr ablösbar zu sein. Anfänglich kann sie wohl in einigen Fällen noch zwei Elektronen abgeben bzw. können sie „beansprucht" werden (instabiles Fe^{VI}), doch hört dies bereits bei Co auf. Dabei muß berücksichtigt werden, daß eine Umwandlung der Konfiguration der zurückbleibenden Elektronen nicht unwahrscheinlich ist, vielmehr in gewissen Fällen verschiedene Anhaltspunkte dafür sprechen (siehe unten bei Fe^{III}). Auch vom Partner wird viel abhängen. Die Unbeständigkeit des $MnCl_4$ und die Beständigkeit des MnO_2 kann damit zusammenhängen, daß je nach der verschieden großen Elektroaffinität des Partners das Mn^{IV} einmal eine Umwandlung seiner Restkonfiguration vornimmt, etwa zur unbeständigen V^{II}-Konfiguration, beim zweiten Male jedoch die drei zurückbleibenden Elektronen in der 3_{32}-TUGr behält. Weitere Beispiele für die Abhängigkeit der Wertigkeit vom Partner sind z. B. für O und Cl: Die höchste Oxydationsstufe des Mn gegen O ist sieben, gegen Cl dagegen nur vier. Fe tritt nur gegen O (in der Eisensäure) sechswertig, gegen Cl höchstens dreiwertig auf.

[1]) Ob sich auch für die abgeschlossene Teiluntergruppe der Gesamtdrehimpuls zu 0 ergibt, kann noch nicht entschieden werden; s. u.

[2]) Viele von den folgenden Einzelheiten hat schon W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229, 1916, ausgesprochen; vgl. z. B. auch seinen „magnetischen Verschiebungssatz".

Die Teilung der 3_{33}-TUGr bei Fe^{VI}, so daß zwei Elektronen abgehen und zwei zurückbleiben, während Fe^{V} nicht existiert, läßt vermuten, daß selbst noch innerhalb der durch drei Quantenzahlen bestimmten TUGr, auch wenn ihre volle Besetzungszahl größer als zwei ist, mindestens häufig je zwei Elektronen in besonderer Weise gekoppelt sind. So wird bei Co^{III} ein Elektron der 3_{33}-TUGr abgegeben, zwei bleiben zurück; bei Ni^{IV} werden zwei abgegeben, zwei bleiben zurück; der Fall Ni^{III}, bei dem von den vier Elektronen dieser TUGr eins abgegeben wird, kommt nicht vor. Ähnlich ist Mn^{III} instabil und zerfällt leicht in Mn^{II} (unter Auffüllung der 3_{33}-TUGr) und Mn^{IV} (unter Ablösung des letzten 3_{33}-Elektrons). Wird Mn^{IV} reduziert, so geht es ohne Übergang in Mn^{III} sofort in Mn^{II} über. Fe^{III} ist allerdings ausgesprochene Hauptwertigkeit, doch gerade in diesem Falle läßt die Magnetonenzahl fünf auf eine Umbildung der ganzen Restkonfiguration schließen, bei der ein einzelnes Elektron der 3_{32}-TUGr abgegeben wird (siehe auch unten unter 3), so daß auch dieser Ausnahmefall nicht in vollem Gegensatz zu obiger Regel steht. Daß der Einbruch in die abgeschlossene TUGr bei Fe im Gegensatz zu Co und Ni noch möglich ist, hängt wohl mit dem anderen Umstand zusammen, daß auch die von allen Valenzelektronen befreiten Ionen (Edelgaskonfiguration) mit steigendem Atomgewicht instabiler werden. So ist z. B. Übermangansäure (Mn^{VII}) instabiler als Chromsäure (Cr^{VI}) und diese wieder instabiler als Vanadinsäure (V^{V}). Mn_2O_7 ist explosiv, CrO_3 kristallisiert zwar, aber in polymerer Form und zerfällt beim Erwärmen noch ziemlich leicht; V_2O_5 ist sehr beständig und wird beim Glühen nicht verändert.

2. Die zweiwertigen Elemente sind, soweit beobachtet, einander außerordentlich ähnlich. Sie werden z. B. durch Alkalien ausgefällt, nicht aber durch Ammoniak in Gegenwart von Salmiak, und bilden ähnliche Hydroxyde. Die Sulfate kristallisieren isomorph und haben sämtlich sieben Moleküle Kristallwasser. Bei ihnen allen fehlen die beiden 4_1-Elektronen. Die Zahl der Elektronen der Restkonfiguration wächst von Element zu Element um je eins. Die trotzdem bestehende große Ähnlichkeit der zweiwertigen Ionen ist ein Hinweis darauf, daß in der 3_3-UGr der „Zwischenschale“ nicht nur die Zahl der Elektronen, sondern auch die Zahl der besetzten TUGr das chemische Verhalten beeinflußt. Darauf scheint auch das Verhalten der dreiwertigen Elemente hinzudeuten. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir bereits vom Ti an auch der 3_{33}-TUGr Elektronen zugeteilt. So gibt z. B. das V^{III} mit zwei

restierenden Elektronen diese leicht und einzeln ab, was die gleiche Verteilung nahelegt. Wird V^{III} mit irgend einem Mittel oxydiert, so geht es langsam und stetig über V^{IV} in V^{V} über, ebenso geht V^{V} durch Reduktionsmittel (z. B. Hydrazin) langsam und stetig über V^{IV} in V^{III} über (vgl. im Gegensatz hierzu das oben bei Mn beschriebene Verhalten).

Jedoch wäre auch eine Verteilung denkbar, die alle 3_s-Elektronen von Sc bis V ausschließlich der 3_{ss}-TUGr zuordnet und den Aufbau der 3_{ss}-TUGr erst bei Cr beginnt. Dafür würde vielleicht der ausgesprochene Charakter der Wertigkeit III bei Cr sprechen. Auch daß vom Cr ab keine Nitride mehr gebildet werden, könnte damit zusammenhängen. Das Schema der Tabelle 2 würde dann einen weniger verwickelten Aufbau zeigen.

Immerhin lassen sich auch in der Reihe der zweiwertigen Ionen gewisse Unterschiede feststellen. Die Stabilität steigt vom V und Cr zum Mn. Mn^{II} ist ausgesprochen stabil. Fe^{II} jedoch ist unbeständig, und die Stabilität steigt nun wieder über Co zum beständigen Ni. In unserem Schema fällt dieser systematische Gang mit dem Abschluß der 3_{ss}-, und dann vom Fe ab mit dem endgültigen Aufbau der 3_{ss}-TUGr. zusammen. Der scharfe Einschnitt zwischen Mn und Fe scheint uns charakteristisch zu sein. Auch die Beständigkeit gegen Sauerstoff zeigt einen ähnlichen Verlauf, Fe^{II} bildet auch hier ein ausgesprochenes Minimum. V O ist nur unter Ausschluß von O darzustellen und oxydiert sich beim Zutritt von Luft momentan; Cr O oxydiert sich je nach Darstellungsweise schneller oder langsamer beim Liegen an der Luft; Mn O ist noch bei höchsten Temperaturen stabil, bei niedereren ist es ebenfalls stabil, jedoch für längere Zeit nur im Gleichgewicht mit MnO_2 als $Mn_3O_4 \equiv 2\,MnO + MnO_2$. Fe O ist sogar „pyrophor", d. h. es oxydiert sich von selbst unter Erwärmung (oft bis zum Glühen); Co O verhält sich ganz ähnlich wie Mn O, und Ni O wiederum ist die so stabile Form des Nickeloxyds, daß sie bei der gravimetrischen Analyse zur Anwendung kommt.

3. Die Verbindungen der dreiwertigen Oxydationsstufe der betrachteten Elemente zeigen ebenfalls eine große chemische Verwandtschaft. Die Hydroxyde werden von Ammoniak oder Alkalihydroxyden gefällt. Die Sulfide zeigen alle dieselbe Entstehungsweise (Erhitzen des Oxyds im H_2S-Strom oder Einwirkung von CS_2-Dämpfen). Besonders ähnlich sind die Halogenide. Z. B. sind VF_3, CrF_3 und FeF_3 grün und

haben sehr hohe Schmelz- und Siedepunkte. Die Trichloride der Elemente Ti, V, Cr, Fe werden wie die Fluoride auf trockenem Wege dargestellt; sie sind sämtlich violett und sublimieren, ohne zu schmelzen. Ähnliche Beziehungen weisen auch die wasserhaltigen Halogenide auf. Die Darstellung und die Eigenschaften der Sulfate sämtlicher Elemente von Ti^{III} bis Co^{III} sind gleichfalls ähnlich. Ihre Farbe ist rötlich bis rötlichgelb; sie sind weitgehend hitzebeständig, werden zum Teil auch durch Erhitzen der wasserhaltigen Sulfate gewonnen. Schließlich bilden Ti, V, Cr, Fe die so charakteristischen Metallsulfatschwefelsäuren. Auch in der Komplexbildung weisen sie große Ähnlichkeiten auf. Wir verweisen im übrigen auf die in der Fußnote 2, S. 22, erwähnten Arbeiten, besonders auf die Dissertation von Backa.

Jedoch sind wiederum auch Unterschiede feststellbar. Betrachten wir die Stabilität, so ist es bei den dreiwertigen Elementen nicht Mn^{III}, sondern Fe^{III}, das durch seine Beständigkeit ein Maximum bildet. Dieser Eigenschaftswechsel zwischen Fe und Mn scheint uns wichtig, weil er sich an der Unstetigkeitsstelle der Periode vollzieht. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß das Zusammenfallen der paramagnetischen Werte von Fe^{III} und Mn^{II} für eine gleiche Elektronenkonfiguration dieser beiden Ionen spricht. Hat also Mn^{II} eine besonders stabile Konfiguration, so muß geradezu verlangt werden, daß Fe^{III} gleichfalls stabil ist. Bei der Bildung des Fe^{III} wird demnach nach unserem Schema ein Elektron der 3_{32}-TUGr frei, wodurch sich der Widerspruch der Hauptwertigkeit von Fe^{III} z. T. erklärt. Die Instabilität des Mn^{III}, die z. B. auch in der Reihe der Trichloride auftritt, haben wir bereits unter 1. besprochen. Dieser Stabilitätswechsel von Mn^{II} zum Fe^{III} entspricht also unserem Schema. In der Neigung zur Komplexbildung nimmt Mn^{III} wieder eine deutliche Minimumstellung ein. Es muß noch hinzugefügt werden, daß innerhalb der Reihe der dreiwertigen Elemente die 3_{32}-TUGr zum erstenmal also bei Co voll aufgefüllt ist. Damit setzen wir in Parallele, daß, wie aus dem ersten Abschnitt von 3. hervorgeht, bei Fe gerade die dreiwertige Oxydationsstufe in einigen Beziehungen enger als zu Co und Ni zu den vorhergehenden Elementen gehört (z. B. Halogensalze, Metallsulfatschwefelsäure u. a.).

Die große Ähnlichkeit der dreiwertigen Ionen der Elemente V, Cr usw. läßt wieder darauf schließen, daß die Tatsache der Besetzung der beiden TUGr bei dieser chemischen Verwandtschaft mitwirkt und keineswegs die Gesamtzahl der restierenden Elektronen allein. Das dreiwertige Ti, bei dem nur eine TUGr besetzt sein kann, nimmt in der Stabilitätskurve

eine Sonderstellung ein. Sc^{III}, bei dem alle 3_3-Elektronen abgelöst sind, bildet z. B. im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten Elementen keinen Alaun. Bei ihm ist die dreiwertige Stufe wahrscheinlich überhaupt die einzige beständige.

Über die höherwertigen Ionen läßt sich vom Standpunkt unseres Schemas aus wenig Besonderes sagen. Die Reihen der vier-, fünf- und sechswertigen Ionen sind lückenhaft, und die Zahl der restierenden 3_3-Elektronen ist maximal $(Mn^{IV}) = 3$. Die sechswertigen Elemente fallen von Cr^{VI} (Argonkonfiguration) über Mn^{VI} zu Fe^{VI} in der Stabilität ab. Dieser Gang entspricht dem der Stabilität zu Beginn der Reihe der dreiwertigen Ionen, wo Sc^{III} ohne 3_3-Elektronen beständiger ist als Ti^{III}, dieses mit nur einem Elektron beständiger als V^{III}, bei dem die Besetzung der zweiten TUGr beginnt.

4. Auf Grund der Kurve der Fig. 1 haben wir auch die Möglichkeit diskutiert, daß bei dem Übergang von Mn zu Fe nicht die 3_{32}-TUGr abgeschlossen wird, sondern die 3_{33}-TUGr (mit sechs Elektronen). Dies würde z. B. mit einem negativen Ausfall des Stern-Gerlach-Versuches am neutralen Fe in guter Übereinstimmung stehen. Ähnlich geht auch Bose[1]) vor. Jedoch erhält man dann notwendigerweise von Sc bis Fe wiederum die monoton ansteigenden Besetzungsziffern von 1 bis 6 Elektronen für die 3_{33}-TUGr, woraus sich das komplizierte System der Wertigkeiten kaum ableiten läßt. Da aber möglicherweise, im Gegensatz etwa zu den Elementen Ce bis Cp[2]), bei dieser „äußeren Zwischenschale" in der Lösung noch andere Faktoren (z. B. Hydratation) berücksichtigt werden müssen, die im Gaszustand nicht mitsprechen, so kann eine exakte Ableitung der Magnetonenzahlen dieser Ionen durch die gewohnten Überlegungen vielleicht garnicht erwartet werden. Wir glaubten daher, besser vom chemischen Verhalten ausgehen zu sollen, das u. E. eine Unterteilung der 3_3-UGr mindestens vom Cr ab, nach unserer Meinung auch bei Ti und V, verlangt. Auch scheint uns eine Anordnung mit unbesetzter 3_{32}-TUGr wenig plausibel. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die Magnetonenzahl beim Übergang von Mn^{II} zu Fe^{II} keinesfalls gegen 0 geht, wie man es von einer so aufgebauten Konfiguration vermutet, auch wenn die abgeschlossene TUGr sich anders verhält als die abgeschlossene UGr (vgl. z. B. Eu^{III}). Das scheint in besserer Übereinstimmung mit der Annahme zu stehen, daß das bei diesem Übergang eingefangene sechste Elektron

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 213, 1926.
[2]) Vgl. auch Hund, ZS. f. Phys. **33**, 855, 1925.

der 3_s-UGr in eine 3_{ss}-Bahn tritt und die Zahl der 3_{ss}-Elektronen unverändert bleibt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß man möglicherweise auch einwertiges Ni beobachtet hat. Wir würden das Auftreten von Ni^{I} mit der Umordnung der 3_s-UGr in Verbindung bringen, die beim Übergang von Ni zu Cu durch die Aufnahme von zwei Elektronen veranlaßt wird, und es zu dem Auftreten des Cu^{II}-Ions in Parallele setzen. Beiden würden nach unserem Schema vier Elektronen in der 3_{ss}- und fünf Elektronen in der 3_{ss}-TUGr zugeordnet werden, was wiederum mit dem Werte des Cu^{II} in Fig. 1 übereinstimmt (vgl. Paulis Lückensatz). Die Werte der Kurve der Fig. 1 sind in der Elektronenverteilung nach Möglichkeit berücksichtigt worden.

Zusammenfasung. Das von uns versuchsweise vorgeschlagene Schema beruht auf der Analogie des Valenzsystems und des paramagnetischen Verhaltens der Ionen. Mit Hilfe weniger einfacher Annahmen — wie z. B. daß die Ablösung der Elektronen in der Reihenfolge 4_{11}, 3_{ss}, 3_{ss} erfolgt, sowie daß häufig je zwei Elektronen enger gekoppelt sind — kann eine Reihe von chemischen Eigenschaften und auch ihre Verschiebung innerhalb der Ionenreihen mit dem Schema in einen qualitativen Einklang gebracht werden. Wir betrachten das hier mitgeteilte Schema der Elektronenanordnung als eine weitere Annäherung an das chemische Verhalten der Elemente. Der Einschnitt zwischen Mn und Fe scheint allerdings bedeutsam zu sein. Auf jeden Fall aber glauben wir auf Grund des vorhandenen chemischen Materials behaupten zu dürfen, daß eine Verteilung der 3_s-Elektronen auf Teiluntergruppen sich als notwendig herausstellt, gleichgültig, ob die hier vorgeschlagene Verteilung unverändert akzeptiert wird oder nicht. Ohne einen solchen individualisierenden Faktor wird das chemische Verhalten kaum aus der Elektronenanordnung abgeleitet werden können. Unser Schema (wie jedes ähnliche) beruht auf der Annahme, daß die Verteilung der Elektronen auf die Teiluntergruppen konstant ist und sich nicht etwa nach einem vollzogenen Absorptions- und Emissionsakt ändert. Würde diese Annahme fallengelassen, und würden die sämtlichen 3_s-Elektronen als völlig gleichartig und vertauschbar angesehen werden, so würde es unseres Erachtens schwer sein, das Verhalten der Elemente mit einem solchen Schema zur Übereinstimmung zu bringen. Z. B. müßte dann auch aus der so außerordentlich weitgehenden Ähnlichkeit der zwei- und dreiwertigen Ionen untereinander der Schluß gezogen werden, daß die dreiwertigen jeweils den vorhergehenden zweiwertigen ähneln müssen, etwa

so wie Be und Al, Li und Mg, B und Si bzw. C sich trotz verschiedener Wertigkeit ähneln, was offenbar nicht der Fall ist.

Dieses Ergebnis unserer Diskussion scheint uns besonders deshalb interessant zu sein, weil die Klassifikation der Spektren heute in der Form durchgeführt wird, daß verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten der Elektronen der äußeren Untergruppen auf die Teiluntergruppen andere Grundterme zugeordnet werden. Das steht zur Annahme einer konstanten Aufteilung in Teiluntergruppen, wie wir sie hier glauben fordern zu müssen, im Widerspruch. Es ergibt sich daher, daß dieser Widerspruch noch durch eine zusätzliche Annahme beseitigt werden muß. Eine besondere Arbeit darüber ist in Vorbereitung.

Breslau, Physikalisches bzw. Chemisches Institut der Universität, Mai 1926.

Über die Periheldrehung der Bahnen des Leuchtelektrons in den wasserstoffunähnlichen Atomen.

Von **B. Walter** in Hamburg.

(Eingegangen am 30. Mai 1926.)

Für die Größe $\Delta\varphi$ der Periheldrehung der nicht eindringenden Bahnen des Leuchtelektrons eines wasserstoffunähnlichen Atoms wird die einfache Gleichung $\Delta\varphi = 2\pi\frac{C_1}{k^2}$ abgeleitet, worin C_1 eine dimensionslose Konstante und k die azimutale Quantenzahl bedeutet.

Für die Größe $\Delta\varphi$ der Periheldrehung der nicht eindringenden Bahnen des Leuchtelektrons eines wasserstoffunähnlichen Atoms gilt nach A. Sommerfeld (Atombau, 4. Aufl., S. 536) angenähert die Gleichung

$$\Delta\varphi = 2\pi\frac{m e^2 c_1}{p^3}. \tag{1}$$

Darin bedeuten m und e bzw. Masse und Ladung des Leuchtelektrons, p sein azimutales Impulsmoment und c_1 eine Konstante, welche die Wirkung der übrigen Elektronen des Atoms auf das Leuchtelektron charakterisiert.

Es scheint nun bisher noch nicht bemerkt worden zu sein, daß der Ausdruck für $\Delta\varphi$ eine ganz außerordentlich einfache Gestalt annimmt, wenn man darin zunächst, wie auch Sommerfeld sonst mehrfach tut, die Konstante c_1 durch die dimensionslose Konstante C_1 ersetzt, die durch die Gleichung

$$c_1 = C_1 a_1 \tag{2}$$

definiert wird, worin a_1 den Radius des ersten Bohrschen Wasserstoffkreises bedeutet, so daß also

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \tag{3}$$

ist (h Plancksche Konstante). Berücksichtigt man nämlich weiter noch, daß hier

$$p = \frac{k h}{2\pi} \tag{4}$$

ist, wo k die azimutale Quantenzahl darstellt, so erhält man statt der Gleichung (1) einfach

$$\Delta\varphi = 2\pi\cdot\frac{C_1}{k^2}. \tag{1a}$$

Die Periheldrehung ist also danach außer von der Atomfeldkonstanten C_1 nur noch von der azimutalen Quantenzahl k abhängig, dagegen unabhängig von der Hauptquantenzahl n, d. h. die Drehung bleibt die gleiche für alle Bahnen desselben k-Typus, also z. B. für alle p-Bahnen usw. (Die s-Bahnen als eindringende Bahnen scheiden hier aus.)

Andererseits nimmt $\Delta\varphi$ nach Gleichung (1a) mit wachsendem k sehr schnell ab: die Drehung ist z. B. für die f-Bahnen ($k = 4$) schon viermal so klein wie für die p-Bahnen ($k = 2$). Auch hierin zeigt sich also die mit wachsendem k zunehmende Wasserstoffähnlichkeit der Bahnen.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1926.

Über den Dochtkohlenbogen.

Von **M. Wehrli** und **K. Baumann** in Basel.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1926.)

Die im Dochtkohlenbogen gefundene Zweiteilung wird photographisch, spektroskopisch und durch Sondenmessungen näher untersucht. Die Abweichungen des Dochtkohlenbogens von den gewöhnlichen Bogengesetzen wird auf die Überlagerung zweier Grenzbogen zurückgeführt, welche getrennt gemessen werden und hyperbolische Charakteristiken haben. Es wird eine theoretische Behandlung durchgeführt, woraus folgt: 1. Die steigende Charakteristik rührt von einem Übergang einer Bogenart in eine andere her. 2. Im Gebiete höherer Temperatur (stärkerer Anregung bzw. Ionisation) ist der Gassäulenwiderstand größer. 3. Die Anregungsspannung des Si ist kleiner als 7 Volt.

§ 1. Einleitung. Die Charakteristik eines Gleichstromlichtbogens ist gewöhnlich fallend. Es existieren aber zwei Ausnahmen; der eingeschlossene Quecksilberbogen und der Dochtkohlenbogen, die beide in gewissen Strombereichen mit wachsender Stromstärke eine steigende Spannung zeigen[1]). Beim ersteren ist der Grund dieser Abweichung bekannt. Versteht man nämlich unter einer normalen Charakteristik die Spannung eines Lichtbogens als Funktion der Stromstärke, wobei alle übrigen Parameter wie Bogenlänge, Druck, Elektrodenmaterial, Elektrodenform, äußere Temperatur, Abkühlungsverhältnisse konstant gehalten werden, so mißt man beim Quecksilberbogen gewöhnlich nicht die normale Charakteristik, sondern eine, bei welcher der Druck mit der Stromstärke stark ansteigt, da das Quarzgefäß geschlossen ist.

Anders liegen aber die Verhältnisse beim Dochtkohlenbogen. Werden dort alle äußeren Parameter konstant gehalten, so zeigt er dennoch bei größeren Stromstärken und kleinen Bogenlängen mit steigender Stromstärke eine Spannungszunahme. Zu gleicher Zeit wird auch die Frölichsche Gleichung nicht erfüllt[1]). Daraus folgt, daß auch die Ayrtonsche Gleichung auf den Dochtkohlenbogen keine Anwendung findet.

Zweck der vorliegenden Arbeit soll sein, den tieferen Grund dieser Abweichungen festzustellen. Gemeinsam mit A. Hagenbach konnte der eine von uns[2]) nachweisen, daß der Dochtkohlenbogen eine Zwei-

[1]) A. Hagenbach, Der elektr. Lichtbogen, Handbuch der Radiologie IV, 2 (Rad. IV, 2), 2. Aufl., S. 24. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1924. R. Seeliger, Phys. ZS. **27**, 22, 1926.

[2]) A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **26**, 23, 1924.

teilung besitzt, die sich sowohl spektroskopisch durch eine verschiedene Lichtemission, als auch mittels Sondenmessungen durch einen größeren Spannungsgradienten vor der Anode als vor der Kathode nachweisen läßt. Hängt diese Zweiteilung mit der Ausnahmestellung des Dochtkohlenbogens zusammen?

§ 2. Die Untersuchung wird mittels Siemens-Dochtkohlen vom Durchmesser 9 mm durchgeführt. Alle Messungen beziehen sich auf einen offenen, vertikalen Bogen in Luft mit der Anode unten, da der Bogen so am ruhigsten brennt. Die Meßmethoden sind dieselben wie die bei Hagenbach und Wehrli[1]) ausgeführten. Als Stromquelle dient normalerweise ein Gleichstromgenerator von 220 Volt Spannung.

Resultate: Zuerst wird die oben erwähnte Zweiteilung des Bogens als Funktion der Bogenlänge bei den konstanten Stromstärken $I = 5$ und $I = 10$ Amp. untersucht. Die entsprechenden Spannungsmessungen sind nach etwa 10 Minuten langem Einbrennen gemacht. Ob nach Einstellen einer neuen Bogenlänge zugewartet wird, bis die Spannung V konstant bleibt, oder ob man die Kurve rasch durchmißt, ergibt nur Unterschiede von 1 bis 2 Volt. Die rasch gemessenen Kurven liegen im allgemeinen etwas tiefer. Es zeigt sich dabei, daß der violette Bogenteil vor der Anode (Teil 1, siehe Fig. 1) seine Ausdehnung beibehält, bei 5 Amp. eine Länge von 3 mm, während der übrige Teil 2 mit der Bogenlänge wächst.

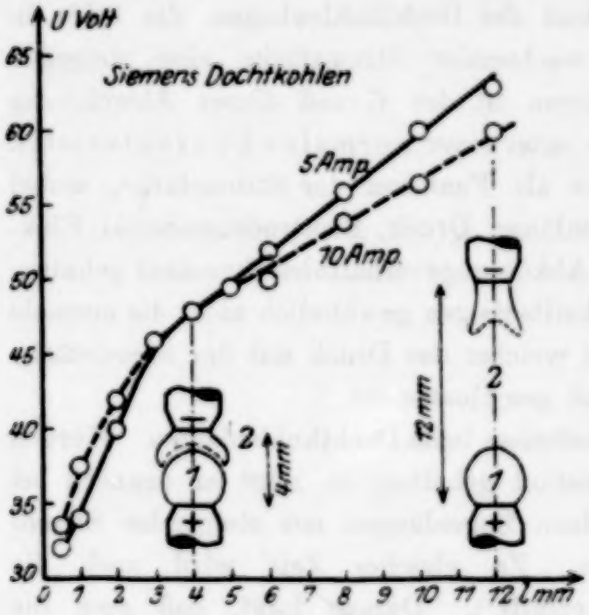


Fig. 1.

Von sechs Meßreihen sind zwei in Fig. 1 aufgetragen und zugleich für 5 Amp. das Aussehen des Bogens bei $l = 4$ und $l = 12$ mm schematisch angegeben.

Drei photographische Aufnahmen bei der Stromstärke 5 Amp. und den Bogenlängen 2, 6, 16 mm sind in Fig. 2 wiedergegeben. Sie wurden mit einem Zsigmondy-Blaufilter ausgeführt.

---

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **26**, 23, 1924.

Man bemerkt daran sehr deutlich, wie Teil 1 (unten) im wesentlichen unverändert bleibt. Fig. 1 bestätigt das bekannte Resultat:

1. Die lineare Beziehung zwischen U und l (Frölichsche Gleichung) ist nicht erfüllt.
2. Die U-l-Kurven überkreuzen sich, was bei kleinen Bogenlängen eine steigende Charakteristik ergibt.

Ist die Anode oben, so verkleinert sich der Teil 1, und zugleich fällt die Spannung um einige Volt, so daß die ganzen U-l-Kurven etwas

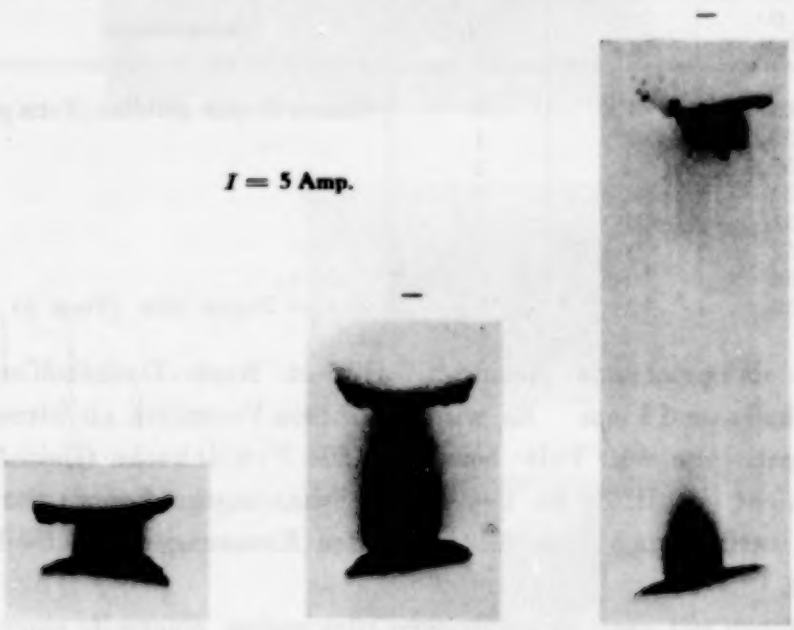


Fig. 2.

tiefer liegen. Z. B. beträgt mit der Anode oben die Spannung bei 5 Amp. für $l = 10$ mm 54 Volt, für $l = 2$ mm 37 Volt, was gegen Fig. 1 eine Differenz von 6 bzw. 3 Volt ergibt.

§ 3. Die Untersuchung bei veränderlicher Stromstärke I und konstanter Bogenlänge $l = 6$ mm wird analog durchgeführt. Die Charakteristik hängt stark ab von der Art und Dauer des Einbrennens[1]). Es wird deshalb bei jeder Stromstärke gewartet, bis die Spannung konstant geworden ist, was jedesmal Einbrennzeiten von 5 bis 20 Minuten entspricht. Der Teil 1 (Fig. 1) nimmt mit wachsender Stromstärke zu. Seine Länge l_1 ist in Tabelle 1 in Millimetern angegeben.

---

[1]) H. Ayrton, The Electric Arc, S. 113. London, The Electrician Printing.

U bedeutet dabei die Spannung am Bogen. Die Resultate sind in Fig. 6 als Kurve d graphisch dargestellt.

In Fig. 3 sind die Beobachtungen photographisch festgelegt bei den Stromstärken 2, 5, 8, 10 Amp. und der Bogenlänge 6 mm. Wie man sieht, erscheint bei 2 Amp. der Teil 1 gerade noch am Kraterrande. Seine Ausdehnung schwankt etwas, je nach der Kohle, zeigt aber im wesentlichen den Verlauf nach Tabelle 1.

Tabelle 1.

U Volt	I Ampere	l_1	Bemerkungen
62	1,4	0	Ganzer Bogen gelblich (Form g)
59,5	2	1	
56,5	3	2	
54	4	3	
51	6	3,5	
52	8	4,5	
52	10	5	
52	12	6	Ganzer Bogen blau (Form b)

Ganz entsprechende Resultate ergeben Noris-Dochtkohlen E. A. vom Durchmesser 14 mm. Es wird bei diesen Versuchen als Stromquelle das Stadtnetz von 440 Volt benutzt. Die Frölichsche Gleichung ist ebenfalls nicht erfüllt, da im Bogen zwei Spannungsgradienten vorhanden sind. Es werden auch hier die bekannten Kreuzungen der U-l-Kurven festgestellt.

Der Bogen mit zwei verschiedenen Elektroden, einerseits einer Noris-Dochtkohle E. A. vom Durchmesser 14 mm, andererseits einer Homogenkohle vom Durchmesser 12 mm, ergibt bei einer Bogenlänge von 6 mm und einer Stromstärke von 5 Amp. folgende Resultate: Ist die Dochtkohle Anode, so zeigt sich die Zweiteilung und man beobachtet eine Spannung von 60 Volt; ist dagegen die Homogenkohle Anode, so leuchtet der ganze Bogen violett, was einem normalen Homogenbogen entspricht[1]). Die Spannung steigt dabei auf 67 Volt, wie man es erwarten muß[2]).

§ 4. Sondenmessungen. Daß zu gleicher Zeit, wie sich mit wachsender Stromstärke der Teil 1 ausdehnt, auch der steile Widerstandsgradient im Bogen vorrückt, wird mittels Sondenmessungen bestätigt. Es werden dabei Siemens-Dochtkohlen bei einer Bogenlänge von 8 mm und einer Stromstärke von 10 Amp. verwendet. Die Anode ist oben,

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, l. c.
[2]) H. Ayrton, The Electric Arc, S. 132.

so daß der Teil 1 nur eine Ausdehnung von 4,5 mm hat. Die Meßmethode ist die gleiche wie in der oben erwähnten Arbeit[1]). Die

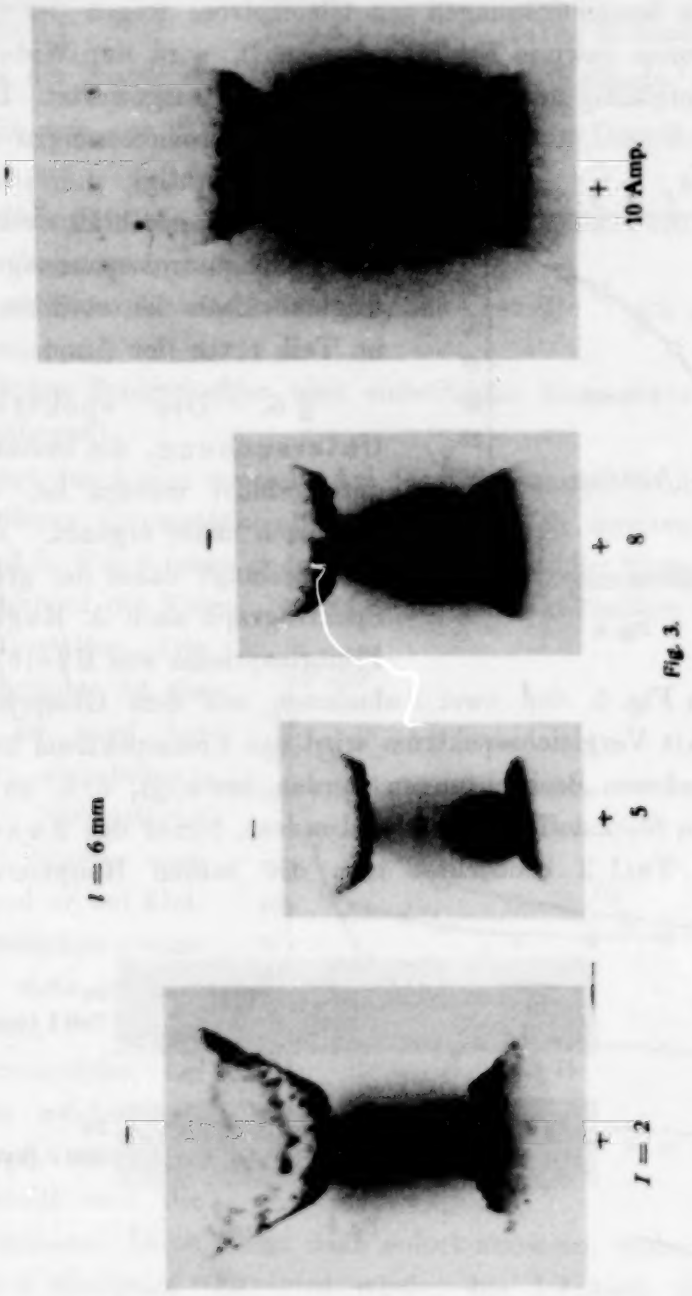


Fig. 3.

Resultate sind in Fig. 4 aufgetragen. U_k bedeutet dabei die Spannung der Kohlensonde gegen die Kathode, l_k den Abstand Sonde–Kathode. Die

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, l. c.

Kreise bzw. Kreuze gehören zwei verschiedenen Meßreihen an. Wie man erkennt, ist der steile Spannungsgradient bis auf 4,5 mm von der Anode weg vorgerückt.

Da die Sondenmessungen mit Gleichstrom wegen der Glühemission von Elektronen gewisse Fehler aufweisen[1]), wird der Widerstandsabfall nochmals sorgfältig mit Hochfrequenzströmen ausgewertet. Die Resultate der Gleichstrommessungen werden vollkommen bestätigt, d. h. der Wechselstromwiderstandsabfall verläuft parallel zum Gleichstromspannungsabfall und zeigt ebenfalls den steileren Gradienten im Teil 1 vor der Anode.

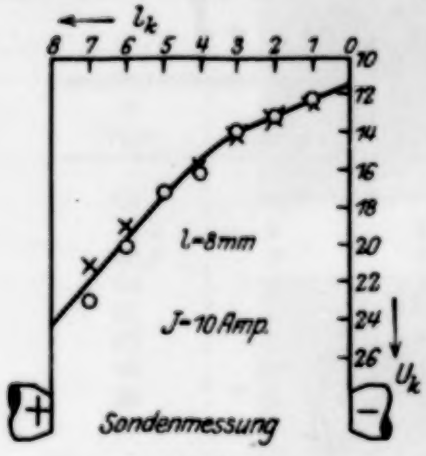


Fig. 4.

§ 5. Die spektroskopische Untersuchung, die bisher nur okular durchgeführt worden ist, wird photographisch näher ergänzt. Zur Verwendung gelangt dabei der große Toepfer-Spektrograph nach A. Hagenbach mit Flintglasprisma von Heele oder Quarzprisma. In Fig. 5 sind zwei Aufnahmen mit dem Glasprisma wiedergegeben. Als Vergleichsspektrum wird das Eisenspektrum gewählt. Die bisher gefundenen Beobachtungen werden bestätigt, d. h. im Teil 1 erscheinen die Stickstoffbanden (Cyanbanden), ferner das Swansche Spektrum. Im Teil 2 beobachtet man die beiden Hauptserien des Ca

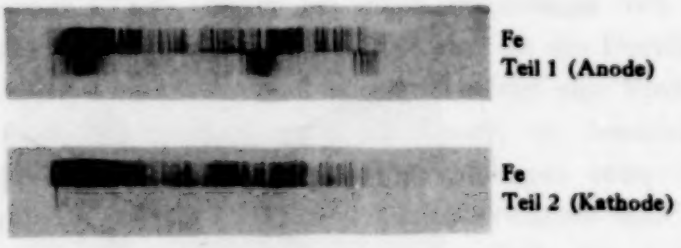


Fig. 5.

(Singulett- und Triplettserie), die Hauptserie, die diffuse und scharfe Nebenserie des K, ferner die Hauptserie des Na. Wie man aus der Fig. 5 sieht, fehlen im Teil 1 die K-Linien vollständig, während die

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, l. c.

Na-Linien in beiden Teilen vorkommen. Im Ultraviolett treten sehr stark die folgenden Si-Linien auf:

2881,6	2519,2	2506,9
2528,5	2516,1	2435,2
2524,1	2514,4	2413,8 Si-Bande

und zwar vor der Anode etwas stärker als vor der Kathode.

§ 6. Wie man aus Tabelle 1 erkennt, treten beim Dochtkohlenbogen drei Formen auf:

1. bei niederen Stromstärken eine einheitliche gelbe Form *g* (unterer Grenzbogen),
2. bei mittleren Stromstärken eine zweigeteilte Form *d* (Doppelbogen),
3. bei hohen Stromstärken eine einheitliche blaue Form *b* (oberer Grenzbogen).

Es gelingt durch eine spezielle Art des Einbrennens, die drei Formen über ein größeres Stromstärkeintervall getrennt zu untersuchen. Die Resultate sind in Fig. 6 zusammengestellt. *d* sind die Messungen nach Tabelle 1, während die Kurven *g* und *b* die Charakteristiken der beiden Grenzbogen darstellen. Die verwendete Methode ist die folgende: Es wird bei $I = 1{,}4$ Amp. eingebrannt. Bei dieser Stromstärke brennt der Bogen noch stabil, während er bei kleineren Stromstärken seine Ansatzstelle stets sprunghaft verändert. Darauf wird die Stromstärke, bei der gemessen werden soll (z. B. 8 Amp.), möglichst rasch eingestellt und die Spannung abgelesen. Diese steigt dann sofort stark an, wobei der Bogen in die Form *d* übergeht. Es wird wieder bei 1,4 Amp. eingebrannt, möglichst rasch bei der gewünschten Stromstärke gemessen usw. Es ergibt sich so aus den ersten tiefsten Spannungsmessungen die Charakteristik *g* der Fig. 6. Beim oberen Grenzbogen wird umgekehrt verfahren, d. h. bei 12 Amp. eingebrannt und dann in rascher Folge die Kurve zu kleinen Stromstärken gemessen. Es ist nicht nötig, für jeden

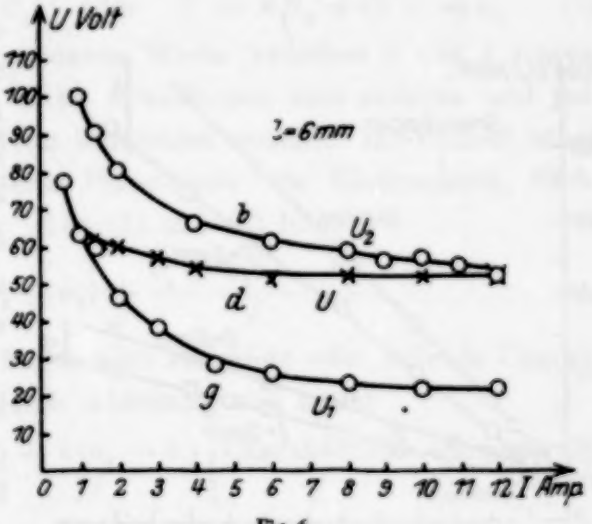


Fig. 6.

Meßpunkt wieder bei 12 Amp. einzubrennen, da sich das Einbrennen von oben nach unten (von *b* nach *d*) langsam vollzieht. Der obere Grenzbogen erscheint auch bei den niederen Stromstärken als kontinuierliches blaues Band, was auf eine Verarmung an Alkalien (Dochtmaterial) hinweist. Diese sind an der Oberfläche bei 12 Amp. verdampft. Die Kathode ist dabei vollständig eben und blasenfrei. Brennt man nun bei kleinen Stromstärken ein, so verschwindet nach etwa 10 Minuten das blaue Band vollständig, der Bogen wird farblos, die Kathode uneben und mit flüssigen Blasen bedeckt, die einen Durchmesser von etwa $^1/_2$ mm haben. Nach etwa 20 Minuten wird der Bogen gelblich und der stabile Zustand ist erreicht; man befindet sich auf der Kurve *g*. Es findet wegen der tieferen Temperatur eine Ansammlung der Alkalien an den Elektroden statt. Bei den höheren Stromstärken ist der untere Grenzbogen nicht mehr ein einheitlicher, gelblicher Alkalienbogen, sondern der mittlere axiale Bogenteil zeigt eine schwach blaue Farbe, d. h. die Temperatur reicht dort schon aus, den Stickstoff anzuregen.

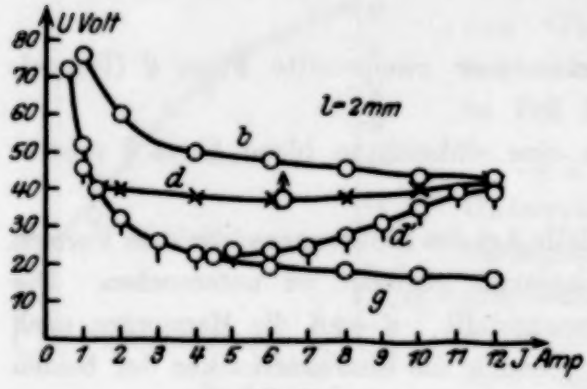


Fig. 7.

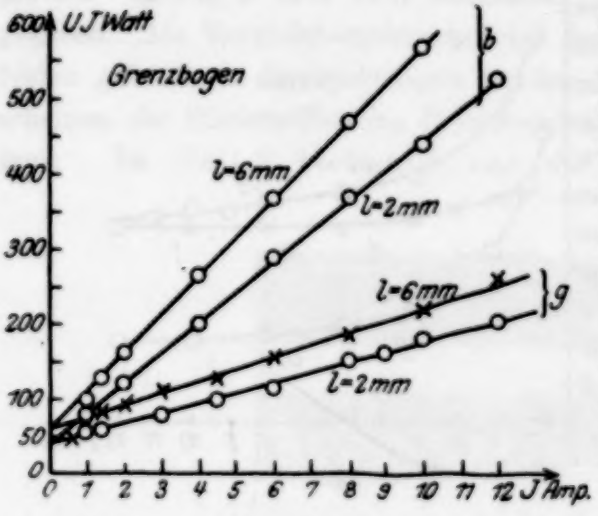


Fig. 8.

Die gleiche Methode wird bei einer Bogenlänge von 2 mm durchgeführt. Die Resultate finden sich in Fig. 7.

§ 7. Die Grenzbogen zeigen nach Fig. 6 und 7 stets eine fallende Charakteristik, während die Charakteristik des Doppelbogens bei $l = 2$ mm und hohen Stromstärken wie bekannt steigend wird. Man kann durch geeignetes Einbrennen jeden beliebigen Kurvenzug zwischen den beiden Grenzbogencharakteristiken *g* und *b* erhalten. So ergibt sich z. B. die Kurve *d'* wie folgt: Einbrennen bei 1,4 Amp., Messen mit wachsender

Stromstärke, wobei jedesmal $^1/_2$ Minute gewartet wird bis zum Ablesen der Spannung U.

Fig. 8 stellt für die Grenzbogen die Wattkurven (UI) als Funktion der Stromstärke I dar. Sie sind Gerade, d. h. die zugehörigen Charakteristiken werden Hyperbeln wie beim Homogenbogen. Bei $l = 6$ mm und kleinen Stromstärken liegen die Wattpunkte zu tief, was mit der schon erwähnten Instabilität zusammenhängen dürfte. Als bemerkenswertes Resultat mag hervorgehoben werden, daß sich die Wattkurven der beiden Grenzbogen für dieselbe Bogenlänge auf der UI-Achse schneiden.

§ 8. Es soll eine allgemeine Theorie des Doppelbogens angegeben werden.

Voraussetzungen: Die beiden Grenzbogen haben hyperbolische Charakteristiken. Diese lauten:

$$\left.\begin{aligned} U_1 &= a_1 + \frac{b_1}{I}, \\ U_2 &= a_2 + \frac{b_2}{I}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Der Doppelbogen hat eine dazwischen gelegene Spannung U.

$$U = U_1 + k(I)(U_2 - U_1) \quad \text{oder} \quad U = kU_2 + (1-k)U_1. \tag{2}$$

k bedeutet dabei eine Funktion, deren Werte zwischen 0 und 1 liegen. Sie regelt den Übergang von einem Grenzbogen zum anderen und soll deshalb als Übergangsfunktion bezeichnet werden. Ihr Verlauf hängt von der Stromstärke und weiteren Parametern wie Einbrennzeit, Elektrodenmaterial oder Druck ab. Aus (1) und (2) folgt

$$U = a_1 + k(a_2 - a_1) + \frac{b_1 + k(b_2 - b_1)}{I}.$$

Die Bedingung dafür, ob der Bogen eine steigende oder fallende Charakteristik aufweist, ergibt sich durch Ableitung und lautet

$$\frac{\partial k}{\partial I}\left[(a_2 - a_1) + \frac{b_2 - b_1}{I}\right] \gtrless \frac{b_1 + k(b_2 - b_1)}{I^2} \begin{cases} \text{Charakteristik steigend} \\ \text{„ fallend} \end{cases} \tag{3}$$

§ 9. Anwendung auf den Dochtkohlenbogen. Wie man aus dem linearen Verlauf der Wattkurven sieht, sind beim Dochtkohlenbogen die Voraussetzungen der Theorie erfüllt. Für $l = 2$ mm ergeben sich für die Grenzbogen folgende Charakteristiken:

Form g: $$U_1 = 14{,}4 + \frac{35{,}8}{I},$$

Form b: $$U_2 = 40{,}9 + \frac{35{,}8}{I}.$$

Tabelle 2 ergibt den Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Daten.

Tabelle 2.

I Ampere	U_1 (beob.) Volt	U_1 (ber.) Volt	U_2 (beob.)	U_2 (ber.)
0,6	72,0	74,1	—	—
1	52,0	50,2	76,0	76,7
1,4	40,0	40,0	—	—
2	—	—	60,0	58,8
3	26,0	26,3	—	—
4	—	—	50,0	49,9
4,5	22,0	22,3	—	—
6	19,0	20,4	48,0	46,9
8	18,7	18,9	46,0	45,4
10	18,0	18,0	44,0	44,5
12	17,0	17,4	44,0	43,9

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die Charakteristik des Doppelbogens bei $l = 2$ mm wird damit:

$$U = 14{,}4 + k \cdot 26{,}5 + \frac{35{,}8}{I}. \tag{4}$$

Ganz entsprechend erhält man für $l = 6$ mm die Charakteristiken

$$\left.\begin{aligned} &\text{Form } g\text{:} && U_1 = 15{,}7 + \frac{60}{I}, \\ &\text{Form } b\text{:} && U_2 = 49{,}9 + \frac{60}{I}, \\ &\text{Doppelbogen } d\text{:} && U = 15{,}7 + k \cdot 34{,}2 + \frac{60}{I}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

da

$$b_2 - b_1 = 0$$

ist. Die Bedingung (3) lautet dann

$$\text{für } l = 2 \text{ mm} \qquad \frac{\partial k}{\partial I} I^2 \gtrless 2{,}26 \left\{\begin{matrix}\text{steigend} \\ \text{fallend}\end{matrix}\right\}, \tag{6}$$

$$\text{für } l = 6 \text{ mm} \qquad \frac{\partial k}{\partial I} I^2 \gtrless 1{,}05 \left\{\begin{matrix}\text{steigend} \\ \text{fallend}\end{matrix}\right\}. \tag{7}$$

Die Übergangsfunktion k läßt sich aus (4) und (5) unter Zuziehung der experimentellen Werte von U ausrechnen. Für $l = 2$ mm sind die Werte in der Fig. 9 angegeben.

Die Kurve d erhält man aus der Charakteristik d der Fig. 7. Die Funktion k ist für 1,4 Amp. Null und erreicht bei den großen Strömen den Wert 1. Ganz ähnlich verläuft k für $l = 6$ mm, d. h. beide Kurven zeigen ein $\frac{\partial k}{\partial I}$, das mit wachsender Stromstärke abnimmt. Daraus muß

man schließen, daß der Übergang vom unteren in den oberen Grenzbogen sich zuerst rasch und dann immer langsamer vollzieht. Dies wird durch die Beobachtung unmittelbar bestätigt, denn als Kriterium kann offenbar auch das Vorrücken des blauen Teiles 1 gelten. Wie sich aus Tabelle 1 ergibt, nimmt dieser Teil bei den kleinen Stromstärken am raschesten zu.

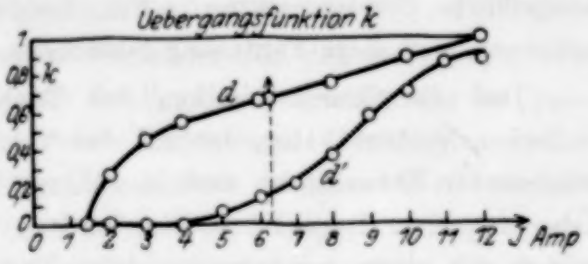


Fig. 9.

Für $l = 2$ mm soll die Bedingung (6) noch näher besprochen werden. Die Werte von $\frac{\partial k}{\partial I}$ und $\frac{\partial k}{\partial I} I^2$, welche der Fig. 9 entnommen wurden, sind in Tabelle 3 angegeben.

Bei $I = 6{,}3$ Amp. ist $\frac{\partial k}{\partial I} \cdot I^2 = 2{,}26$, d. h. hier geht die fallende in eine steigende Charakteristik über. Dieser Punkt ist in Fig. 7 und 9 mit δ bezeichnet. Wie man aus Fig. 7 erkennt, ist die geforderte Bedingung erfüllt.

Eine andere der vielen möglichen Übergangsfunktionen zeigt die Fig. 9 in Kurve d', sie ergibt sich aus der Charakteristik d' der Fig. 7.

§ 10. Diskussion. Das Abweichen der U-l-Kurven von der Frölichschen Gleichung beim Dochtkohlenbogen läßt sich aus der Zweiteilung des Bogens leicht verstehen. Kathoden- und Anodenfall bleiben in erster Näherung konstant wie beim Homogenkohlenbogen[1]). Solange die Bogenlänge l kleiner ist als der zur betreffenden Stromstärke gehörende Teil 1, kommt für die Spannungszunahme beim Vergrößern von l der steile Spannungsgradient dieses Teiles in Betracht. Wird aber l größer als die Länge des Teiles 1 (l_1), so kommt bei der Verlängerung

Tabelle 3.

I Ampere	$\frac{\partial k}{\partial l}$	$\frac{\partial k}{\partial l} I^2$
2	0,266	1,06
5	0,0554	1,38
6,3	0,0554	2,26
8	0,0554	3,54
10	0,0554	5,54

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **20**, 104, 1923.

der kleinere Spannungsgradient des Teiles 2 zur Auswirkung. Es sollte also die U-l-Kurve einen ähnlichen Verlauf zeigen wie die im Gasraum ausgeführte Sondenmessung. Ein Vergleich der Fig. 1 mit 4 läßt erkennen, daß diese Forderung tatsächlich erfüllt ist.

Daß die Charakteristiken des Dochtkohlenbogens keinen hyperbolischen Verlauf haben, ist auf das Vorrücken des blauen Teiles mit wachsender Stromstärke zurückzuführen, mit anderen Worten, auf den Übergang einer Bogenart in eine andere. Dies ist nur möglich, wenn wir es mit einem zusammengesetzten Bogen zu tun haben. Das Elektrodenmaterial besteht aus zwei Teilen: Reinkohle und Docht; daraus ergibt sich eine Überlagerung von zwei Bogenarten. Es kann eine Übergangsfunktion definiert werden; je nach ihrem Verlauf wird die Charakteristik fallend oder steigend. Die Charakteristik ist dabei nicht normal (siehe § 1). Außer der Stromstärke ändern sich zwei Parameter:

1. Das Elektrodenmaterial, indem mit wachsender Stromstärke das Verhältnis des zur Wirkung gelangenden Dochtmaterials zur Reinkohle abnimmt.

2. Die Elektrodenform[1]). Diese Änderung vollzieht sich auch beim Homogenkohlenbogen, scheint jedoch die Form der Charakteristik nur wenig zu beeinflussen[2]).

Die bisherigen Beobachter des Dochtkohlenbogens haben wahrscheinlich beim Messen stets stabile Verhältnisse abgewartet, d. h. erst dann abgelesen, wenn sich die oben angegebene Veränderung vollzogen hatte. Es gelingt, wie man aus § 6 erkennt, auch beim Dochtkohlenbogen, durch rasches Messen normale Charakteristiken zu erhalten, welche hyperbolischen Verlauf zeigen (Grenzbogen).

Nicht nur die einheitlichen Grenzbogen ($k = 0$ und $k = 1$) haben hyperbolische Charakteristiken, sondern man kann auch im Bereiche des Doppelbogens solche messen. Es wird dann für die Übergangsfunktion k folgende Form gefordert:

$$k = \alpha + \frac{\beta}{I}.$$

Ein Spezialfall davon ist $k = \text{const}$, was jeweils eine zu den Grenzbogen in Richtung der U-Achse verschobene Hyperbel ergibt. Führt man rasche Messungen gemäß § 6 durch, wobei man aber von mittleren Stromstärken ausgeht, z. B. jedesmal bei 5 Amp. einbrennt, so könnte

[1]) H. Ayrton, The Electric Arc, S. 9.
[2]) Dieselbe, ebenda, S. 113.

man erwarten, daß k konstant bleibt. Dies trifft jedoch nicht zu, sondern es scheint, daß nur beim Messen in Richtung nach kleineren Stromwerten als die Einbrennstromstärke k konstant ist.

Nimmt man als maßgebenden Parameter für den Anregungs- bzw. Ionisationszustand in einem Punkte des Bogens die Temperatur an (Temperaturanregung), so werden folgende Überlegungen[1]) bestätigt:

Im Dochtkohlenbogen (Doppelbogen) hat der blaue Teil vor der Anode eine höhere Temperatur als der übrige Teil. Die kugel- oder ellipsoidartige Grenze, die besonders scharf erscheint, wenn die Anode oben ist, stellt eine Fläche konstanter Temperatur dar, welche gerade der Anregungstemperatur des CO und N_2 entspricht. Bei Stoßanregung, hervorgerufen durch die Temperaturbewegung, ergibt sich, daß auch außerhalb der Fläche Anregungsstöße vorkommen. Ihre Häufigkeit ist aber so gering, daß die Strahlung nicht beobachtet werden kann. Im heißeren Gebiete ist trotz der stärkeren Ionisation der Spannungsabfall größer. Dieses Resultat entspricht offenbar nicht der Theorie von Grotrian[2]), sondern bestätigt die Ansicht, daß bei den kurzen Kohlenbogen der von ihm errechnete Strom nur einen geringen Teil des Gesamtstromes ausmacht.

Wie in § 5 gefunden wird, erscheinen im Teil vor der Kathode Linien des Si. Man kann daraus auf eine obere Grenze des Anregungspotentials des Si schließen. Da CO mit $V_A = 6{,}4$ und N_2 mit $V_A = 7$ bis 8 Volt noch nicht angeregt wird[3]), muß die Anregungspannung des Si kleiner sein als obige Werte, d. h. kleiner als 7 Volt.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Professor A. Hagenbach für die Überlassung der Institutsmittel und das rege Interesse, das er stets für die Arbeit zeigte, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **26**, 23, 1924.

[2]) W. Grotrian, Ann. d. Phys. **47**, 180, 1915.

[3]) W. A. Roth und K. Scheel, Konstanten der Atomphysik, S. 70. Berlin, Springer, 1923.

Über die einheitliche Feldtheorie Einsteins[1]).

Von V. Fréedericksz und A. Isakson in Leningrad.

(Eingegangen am 31. Mai 1926.)

Es wird mit Hilfe der Bezeichnungen der allgemeinen Geometrie der Unterschied zwischen der Geometrie der einheitlichen Feldtheorie Einsteins und der Riemannschen Geometrie untersucht. Es wird u. a. gezeigt, daß bei Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes das Einsteinsche, vom Variationsprinzipe unabhängige Postulat eine notwendige und hinreichende Bedingung ist, damit die Geometrie eine rein Riemannsche wird. Im leeren Raume ist dieses Postulat eine mögliche Lösung der Variationsgleichungen.

1. Einführung.

Die Grundgedanken Einsteins. In seiner Arbeit[2]) bedient sich Einstein nicht mehr derjenigen Definition des Tensors h_{ik} des elektromagnetischen Feldes, die von Eddington durch den Ausdruck

$$h_{ik} = \alpha\left(\frac{\partial \Gamma^{\alpha}_{k\alpha}}{\partial x_i} - \frac{\partial \Gamma^{\alpha}_{i\alpha}}{\partial x_k}\right)$$

gegeben wurde, wo Γ^{α}_{ik} die Koeffizienten des affinen Zusammenhanges sind und α eine Konstante ist, sondern versucht seine Forschung auf andere Grundlagen aufzubauen.

Den Ausgangspunkt bilden erstens ein Variationsprinzip und zweitens ein Postulat, welches von diesem Variationsprinzip unabhängig ist. Auf dieser Grundlage gelangt Einstein zu einem System von Gleichungen, die in erster Annäherung „mit den Maxwellschen Gleichungen des leeren Raumes im wesentlichen identisch“ sind. Es werden aber dabei dem dreidimensionalen elektrischen Vektor nicht die Komponenten h_{i4} des elektromagnetischen Tensors h_{ik} zugeordnet, sondern die Komponenten h_{23}, h_{31}, h_{12}; ebenfalls werden dem magnetischen Vektor die h_{i4} zugeordnet, nicht die Komponenten h_{23}, h_{31}, h_{12}. Aus dieser Zuordnung folgt, daß die Stromdichte durch den vollständig antisymmetrischen Tensor

$$f_{ikl} = \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_l} + \frac{\partial h_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{li}}{\partial x_k}$$

ausgedrückt sein muß[3]).

---

[1]) Der Einsteinschen Bezeichnung g_{ik} entspricht unser b_{ik}. Den symmetrischen Teil dieses Tensors bezeichnen wir mit g_{ik}, den antisymmetrischen mit h_{ik}.

[2]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 415.

[3]) Bekanntlich besitzt der Tensor f_{ikl} nur vier Komponenten, die sich voneinander nicht nur dem Vorzeichen, sondern auch der Größe nach unterscheiden.

Bei der Annahme von Eddington erhält man identisch

$$f_{ikl} \equiv 0.$$

Die Aufgabe und die Ergebnisse dieser Arbeit. Unser Ziel war, den Inhalt der Abhandlung Einsteins in der Sprache der allgemeinen Geometrie darzustellen.

Nach I. Schouten ist die Geometrie bestimmt, falls folgende Tensoren gegeben sind:

1. Der symmetrische Tensor zweiten Ranges mit den Komponenten g_{ik} (der fundamentale metrische Tensor).

2. Die tensorielle Erweiterung $K_{ik\sigma}$ des Fundamentaltensors.

3. Der Tensor dritten Ranges mit den Komponenten

$$S^{\sigma}_{ik} = \frac{1}{2}(\Gamma^{\sigma}_{ik} - \Gamma^{\sigma}_{ki}),$$

der antisymmetrisch in den unteren Indizes i, k ist.

4. Der Tensor dritten Ranges C^{σ}_{ik}.

Diesen Tensor lassen wir außer Betrachtung. Durch ihn bestimmt sich der Unterschied zwischen der Parallelverschiebung der ko- und kontravarianten Vektoren, der in der Abhandlung Einsteins nicht berührt ist.

Es ist notwendig zu bemerken, daß die Koeffizienten des affinen Zusammenhanges auf Grund der Gleichungen

$$K_{ik\sigma} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_{\sigma}} - g_{i\alpha}\Gamma^{\alpha}_{k\sigma} - g_{k\alpha}\Gamma^{\alpha}_{i\sigma}$$

wie folgt sich ausdrücken lassen:

$$\Gamma^{\sigma}_{ik} = \begin{Bmatrix} i\,k \\ \sigma \end{Bmatrix} - \frac{1}{2}g^{\sigma\alpha}(K_{k\alpha i} + K_{\alpha ik} - K_{ik\alpha}) - g^{\sigma\alpha}(g_{k\beta}S^{\beta}_{\alpha i} + g_{i\beta}S^{\beta}_{\alpha k}) + S^{\sigma}_{ik}.$$

Der Zusammenhang zwischen den geometrischen Tensoren von Schouten und den von Einstein eingeführten Tensoren $h_{ik} = b_{ik} - g_{ik}$, g_{ik}, φ_i soll hier untersucht werden.

Zwei verschiedene Fälle werden betrachtet. Dem ersten entspricht das Einsteinsche Postulat $\varphi_i = 0$; im zweiten betrachten wir die Grundgleichungen von Einstein in derjenigen Form, die direkt aus dem Variationsprinzip folgt (d. h. $\varphi_i \neq 0$).

In beiden Fällen lassen sich die Schoutenschen Tensoren durch h_{ik} und g_{ik} ausdrücken.

Aus unseren Betrachtungen folgt, daß

1. in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes $\varphi_i = 0$ eine mögliche Lösung der Variationsgleichungen ist und

2. im leeren Raume (d. h. wenn allein die Stromdichte gleich Null ist) $\varphi_i = 0$ ebenfalls eine mögliche Lösung der Grundgleichungen ist.

Außerdem zeigen wir, daß, indem wir die Approximation nur für den antisymmetrischen Teil des Tensors h_{ik} einführen und für diesen antisymmetrischen Teil die Approximation bis auf die Größen zweiter Ordnung ausdehnen, die Gleichungen

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, h^{i\alpha}}{\partial x_\alpha} = 0$$

entstehen, die ohne jegliche Approximation für g_{ik} ein System der Maxwellschen Gleichungen darstellen.

Schließlich fügen wir noch einige Bemerkungen über die Stromdichte hinzu.

Aus dem Variationsprinzip und aus dem angenommenen Postulat folgen die Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\partial h_{k\alpha}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\alpha i}}{\partial x_k} + \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha}\right) = 0.$$

Deutet man den in den Klammern stehenden Ausdruck als Viererstromdichte, so nehmen diese Gleichungen in der dreidimensionalen Vektorbezeichnung folgende Form an:

$$\operatorname{curl} i = 0, \quad \frac{\partial i}{\partial x_4} = \operatorname{grad} \varrho.$$

Die in den Klammern stehenden Ausdrücke sind die Komponenten f_{ikl} eines vollständig antisymmetrischen Tensors dritten Ranges.

Dieser Tensor erfüllt im betrachteten Falle die Beziehung

$$\frac{\partial f_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial f_{kml}}{\partial x_i} + \frac{\partial f_{mil}}{\partial x_k} + \frac{\partial f_{kim}}{\partial x_l} = 0$$

identisch.

In der dreidimensionalen Vektorbezeichnung (wenn die Einsteinsche Deutung angenommen wird) wird diese Gleichung

$$\operatorname{div} i + \frac{\partial \varrho}{\partial x_4} = 0.$$

Diese Gleichung ist vom Variationsprinzip unabhängig.

2. Die Grundgleichungen und die Geometrie Einsteins.

Das Variationsprinzip und seine direkten Folgerungen. Es wird vorausgesetzt, daß der antisymmetrische Tensor h_{ik} des elektromagnetischen Feldes, der symmetrische Fundamentaltensor g_{ik} und die Koeffizienten des affinen Zusammenhanges Γ^{α}_{ik} zum Aufbau einer einheitlichen Feldtheorie von Gravitation und Elektrizität genügen.

$$\text{Sei:} \quad b_{ik} = g_{ik} + h_{ik},$$

$$b = \| b_{ik} \|$$

(d. h. die Determinante der b_{ik}),

$$b^{ik} = \frac{1}{b} \frac{\partial b}{\partial b_{ik}}$$

und

$$\mathfrak{b}^{ik} = \sqrt{b}\, b^{ik}.$$

Sei weiter

$$R_{ik} = \frac{\partial \Gamma^{\alpha}_{i\alpha}}{\partial x_k} - \frac{\partial \Gamma^{\alpha}_{ik}}{\partial x_\alpha} + \Gamma^{\alpha}_{i\beta} \Gamma^{\beta}_{\alpha k} - \Gamma^{\alpha}_{ik} \Gamma^{\beta}_{\alpha\beta}$$

der Riemann-Cristoffelsche Tensor und

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{b}^{ik} R_{ik}$$

eine invariante Dichte.

Aus dem Postulat, daß „sämtliche Variationen des Integrals

$$J = \int_{(\tau)} \mathfrak{H}\, d\tau$$

nach den $\mathfrak{b}_{ik}$ und Γ^{α}_{ik} als unabhängige (an den Grenzen nicht variierte) Variablen verschwinden“ [1]), folgt

$$\frac{\partial \mathfrak{b}^{ik}}{\partial x_\alpha} + \mathfrak{b}^{\beta k} \Gamma^{i}_{\beta\alpha} + \mathfrak{b}^{i k} \Gamma^{k}_{\alpha\beta} - \delta^{k}_{\alpha} \left(\frac{\partial \mathfrak{b}^{i\beta}}{\partial x_\beta} + \mathfrak{b}^{\alpha\beta} \Gamma^{i}_{\alpha\beta} \right) - \mathfrak{b}^{ik} \Gamma^{\beta}_{\alpha\beta} = 0. \quad (1)$$

Daraus erhält man nach Einstein die Gleichungen

$$\frac{\partial b_{ik}}{\partial x_\alpha} - b_{i\alpha} \Gamma^{\alpha}_{\alpha k} - b_{\alpha k} \Gamma^{\alpha}_{i\alpha} - b_{ik} \varphi_\alpha - b_{i\alpha} \varphi_k = 0 \quad (64 \text{ Gleichungen}). \quad (2)$$

In diesen Gleichungen ist

$$\varphi_i = \frac{1}{3} (\Gamma^{\alpha}_{i\alpha} - \Gamma^{\alpha}_{\alpha i}) = \frac{2}{3} S^{\alpha}_{i\alpha}. \quad (3)$$

Weiter folgt

$$R_{ik} = 0 \quad (16 \text{ Gleichungen}). \quad (4)$$

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 416.

Aus (2) erhält man durch eine einfache Rechnung

$$\frac{\partial \mathfrak{b}^{\sigma k}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \mathfrak{b}^{k\sigma}}{\partial x_\alpha} = 0 \quad \text{(4 Gleichungen)}. \tag{5}$$

Jede Lösung der Gleichungen (2) erfüllt offenbar die Gleichungen (5) identisch.

Die Gleichungen (2) und die Gleichungen (4) bilden ein System von $64 + 16$ Gleichungen, welches zur Bestimmung der $64 + 16$ unbekannten Funktionen (Γ^α_{ik} und b_{ik}) dient.

Das vom Variationsprinzip unabhängige Postulat. „Um Übereinstimmung mit den bisher bekannten Gesetzen der Gravitation und der Elektrizität zu erhalten, wobei der symmetrische Bestandteil der b_{ik} als metrischer Tensor, der antisymmetrische als elektromagnetisches Feld aufzufassen ist, muß man das Verschwinden von φ_i voraussetzen, was wir im folgenden tun werden" [1]).

Wir setzen also

$$\varphi_i = 0 \quad \text{oder wegen (3)} \quad S^\alpha_{i\alpha} = 0. \tag{6}$$

Auf Grund dieser Voraussetzung erhält man aus den Gleichungen (2), (5) die Gleichungssysteme:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad \frac{\partial \mathfrak{b}_{ik}}{\partial x_\alpha} - b_{i\sigma}\Gamma^\sigma_{\alpha k} - b_{\sigma k}\Gamma^\sigma_{i\alpha} = 0, \\ &\text{b)} \quad \varphi_i = 0 \quad \text{oder} \quad S^\alpha_{i\alpha} = 0, \\ &\text{c)} \quad R_{ik} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Also $64 + 16 + 4 = 84$ Gleichungen zur Bestimmung derselben 80 Unbekannten.

Dies System ist dem System

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad \frac{\partial \mathfrak{b}_{ik}}{\partial x_\alpha} - b_{i\sigma}\Gamma^\sigma_{\alpha k} - b_{\sigma k}\Gamma^\sigma_{i\alpha} = 0, \\ &\text{b)} \quad \frac{\partial \mathfrak{b}^{i\sigma}}{\partial x_\sigma} - \frac{\partial \mathfrak{b}^{\sigma i}}{\partial x_\sigma} = 0, \\ &\text{c)} \quad R_{ik} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{7'}$$

äquivalent, falls die Determinante

$$\| b^{i\sigma} - b^{\sigma i} \| \neq 0$$

und da aus (2) unmittelbar folgt:

$$\frac{\partial \mathfrak{b}^{i\sigma}}{\partial x_\sigma} - \frac{\partial \mathfrak{b}^{\sigma i}}{\partial x_\sigma} = b^{\lambda\varkappa}(b^{i\sigma} - b^{\sigma i})\, S^\alpha_{\alpha\sigma}.$$

---

[1]) loc. sit. S. 117.

Führt man also die Gleichungen $\varphi_i = 0$ (7 b) als Zusatzpostulat zum Variationsprinzip ein, so folgen die Gleichungen (7' b) keineswegs aus (7 a), sondern aus (7 a) und (7 b) zugleich.

Geometrie. Wir haben schon in der Einleitung bemerkt, daß aus den Gleichungen

$$\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_\alpha} - g_{i\sigma}\Gamma^\sigma_{k\alpha} - g_{\sigma k}\Gamma^\sigma_{i\alpha} = K_{ik\alpha}$$

die Beziehungen

$$\Gamma^\sigma_{ik} = \begin{Bmatrix} ik \\ \sigma \end{Bmatrix} - \frac{1}{2} g^{\sigma\alpha}(K_{k\alpha i} + K_{\alpha ik} - K_{ik\alpha}) - g^{\sigma\alpha}(g_{k\beta} S^\beta_{\alpha i} + g_{i\beta} S^\beta_{\alpha k}) + S^\sigma_{ik}$$

zwischen Koeffizienten des affinen Zusammenhanges Γ^σ_{ik} und den geometrischen Tensoren $K_{ik\alpha}$ und S^σ_{ik} folgen.

Für die Riemannsche Geometrie hat man $K_{ik\alpha} = 0$ und $S^\sigma_{ik} = 0$ zu setzen.

Wir versuchen nun die Tensoren $K_{ik\alpha}$ und S^σ_{ik} durch die Tensoren h_{ik} und g_{ik} auszudrücken.

Zunächst tun wir das für den Fall des von dem Variationsprinzip unabhängigen Postulats $\varphi_i = 0$. Später aber untersuchen wir den allgemeinen Fall, wenn $\varphi_i \neq 0$.

Aus (7 a) folgt

$$\frac{\partial b_{ik}}{\partial x_\alpha} - b_{i\sigma}\Gamma^\sigma_{k\alpha} - b_{\sigma k}\Gamma^\sigma_{i\alpha} = -2\, b_{i\sigma} S^\sigma_{k\alpha} \tag{8}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \text{a)}\quad & \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_\alpha} - g_{i\sigma}\Gamma^\sigma_{k\alpha} - g_{\sigma k}\Gamma^\sigma_{i\alpha} = -b_{i\sigma} S^\sigma_{k\alpha} - b_{k\sigma} S^\sigma_{i\alpha}, \\ \text{b)}\quad & \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha} - h_{i\sigma}\Gamma^\sigma_{k\alpha} - h_{\sigma k}\Gamma^\sigma_{i\alpha} = -b_{i\sigma} S^\sigma_{k\alpha} + b_{k\sigma} S^\sigma_{i\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

In unserem Falle ist

$$\Gamma^\sigma_{ik} = \begin{Bmatrix} ik \\ \sigma \end{Bmatrix} + g^{\sigma\varrho}(h_{i\nu} S^\nu_{\varrho k} + h_{k\nu} S^\nu_{k\alpha}) + S^\sigma_{ik}.$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\Gamma^\sigma_{k\alpha} - S^\sigma_{k\alpha} = {}'\Gamma^\sigma_{k\alpha}, \tag{10}$$

so erhalten wir aus (9 b)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial h_{k\varrho}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\varrho i}}{\partial x_k} - \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\varrho}\right) + h_{i\nu}\,{}'\Gamma^\nu_{k\varrho} + h_{\nu k}\,{}'\Gamma^\nu_{i\varrho} = -g_{\varrho\nu} S^\nu_{ik}. \tag{11}$$

Wird ein Tensor sechsten Ranges mit den Komponenten

$$A^{\sigma\alpha}_{ik\varrho\beta} = g_{\varrho\beta}\delta^{\sigma}_{i}\delta^{\alpha}_{k} + g^{r\sigma}\left(h_{\varrho\beta}[h_{ir}\delta^{\alpha}_{k} - h_{kr}\delta^{\alpha}_{i}] + \delta^{\alpha}_{\varrho}[h_{ir}h_{k\beta} - h_{kr}h_{i\beta}]\right) \quad (12)$$

eingeführt, so lassen sich die Gleichungen (11) wie folgt schreiben:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial h_{k\varrho}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\varrho i}}{\partial x_k} - \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\varrho}\right) + h_{ir}\begin{Bmatrix} k\varrho \\ r \end{Bmatrix} + h_{rk}\begin{Bmatrix} i\varrho \\ r \end{Bmatrix} = -A^{\sigma\alpha}_{ik\varrho\beta}S^{\beta}_{\sigma\alpha}. \quad (13)$$

Die Gleichungen (13) erlauben uns die S^{σ}_{ik} als Funktionen von g_{ik} und h_{ik} auszudrücken. Jeder Kombination der Zahlen i, k, ϱ ordnen wir eine Zahl r zu, und jeder Kombination der Zahlen β, σ, α eine andere Zahl s und setzen

$$A^{\sigma\alpha}_{ik\varrho\beta} = B_{(r),(s)} \quad \text{und} \quad S^{\beta}_{\sigma\alpha} = P^{(s)}.$$

Die rechte Seite der Gleichung (13) läßt sich jetzt schreiben

$$A^{\sigma\alpha}_{ik\varrho\beta}S^{\beta}_{\sigma\alpha} = B_{(r),(s)}P^{(s)}.$$

Setzen wir voraus, daß die Determinante

$$\|B_{(r),(s)}\|$$

nicht identisch Null ist, so können wir die Größe $B^{(r),(s)}$ aus den Gleichungen

$$B^{(l),(r)}B_{(k),(r)} = \delta^{l}_{k}$$

bestimmen.

Wie leicht zu sehen, führt die Gleichung (13) zur Beziehung

$$S^{\beta}_{\sigma\alpha} = -B^{(s),(r)}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial h_{k\varrho}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\varrho i}}{\partial x_k} - \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\varrho}\right) + h_{ir}\begin{Bmatrix} \varrho k \\ r \end{Bmatrix} + h_{rk}\begin{Bmatrix} \varrho i \\ r \end{Bmatrix}\right]. \quad (14)$$

Auf diese Weise lassen sich die Größen S^{σ}_{ik} durch h_{ik} und g_{ik} ausdrücken. Wir gehen jetzt zu einigen Spezialfällen über.

3. Spezialfälle.

Das reine Gravitationsfeld. Aus (11) folgt, daß

$$S^{\sigma}_{ik} = 0$$

ist, wenn $h_{ik} = 0$. Aus (9a) folgt, daß $K_{ik\sigma} = 0$ ist, wenn $S^{\sigma}_{ik} = 0$. Damit ist gesagt, daß bei Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes die Geometrie in die Riemannsche übergeht.

Setzen wir umgekehrt die $S^{\sigma}_{ik} = 0$, d. h. nehmen wir von vornherein an, daß die Geometrie eine Riemannsche ist, so entsteht die Frage, ob das elektromagnetische Feld verschwinden muß.

Aus (9b) erhält man, daß

$$\frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha} - h_{i\sigma}\begin{Bmatrix} k\alpha \\ \sigma \end{Bmatrix} - h_{\sigma k}\begin{Bmatrix} i\alpha \\ \sigma \end{Bmatrix} = 0$$

ist. Man sieht, daß in diesem Falle die sechs Größen den 24 Gleichungen genügen müssen. Offenbar ist es möglich, diesen Gleichungen zu genügen, ohne die $h_{ik} = 0$ zu setzen, aber nur in ganz speziellen Fällen. Es wäre vielleicht von Interesse, diese Spezialfälle zu untersuchen. Für die pseudo-euklidische Geometrie gilt z. B. $h_{ik} = \text{const}$, was vielleicht nicht der einzige mögliche Fall ist.

Annäherungsformeln. Wir betrachten jetzt die h_{ik} als kleine Größen erster Ordnung und vernachlässigen alle Größen dritter Ordnung. Die Beziehung (13) gibt dann

$$-g_{\varrho\nu} S^{\nu}_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial h_{k\varrho}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\varrho i}}{\partial x_k} - \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\varrho}\right) + h_{i\nu}\begin{Bmatrix}\varrho k\\ \nu\end{Bmatrix} + h_{\nu k}\begin{Bmatrix}\varrho i\\ \nu\end{Bmatrix}$$

oder

$$-S^{\sigma}_{ik} = \frac{1}{2} g^{\sigma\varrho}\left(\frac{\partial h_{k\varrho}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\varrho i}}{\partial x_k} - \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\varrho}\right) + h_{i\nu} g^{\sigma\varrho}\begin{Bmatrix}\varrho k\\ \nu\end{Bmatrix} + h_{\nu k} g^{\sigma\varrho}\begin{Bmatrix}\varrho i\\ \nu\end{Bmatrix}.$$

Weiter:

$$-S^{\sigma}_{i\sigma} = g^{\sigma\varrho}\frac{\partial h_{\sigma i}}{\partial x_\varrho} + h_{i\nu} g^{\sigma\varrho}\begin{Bmatrix}\varrho\sigma\\ \nu\end{Bmatrix} + h_{\nu\sigma} g^{\sigma\varrho}\begin{Bmatrix}i\varrho\\ \nu\end{Bmatrix},$$

und endlich:

$$-g^{\lambda i} S^{\sigma}_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g} h^{\lambda\sigma}}{\partial x_\sigma}, \quad \text{wo} \quad h^{ik} = g^{i\nu} g^{\varrho k} h_{\nu\varrho}.$$

Daraus folgt, daß

1. in der von Einstein gebrauchten Annäherung die Formel

$$S^{\sigma}_{i\sigma} = \frac{\partial h_{\sigma i}}{\partial x_\sigma} \tag{15}$$

gilt und

2. das Postulat $S^{\sigma}_{i\sigma} = 0$ und das Postulieren von Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g} h^{i\sigma}}{\partial x_\sigma} = 0 \tag{16}$$

$\left(\text{oder in Einsteinscher Annäherung } \frac{\partial h_{i\sigma}}{\partial x_\sigma} = 0\right)$ zwei äquivalente Aussagen sind, sobald man das System von den Gleichungen (7a) zugrunde legt.

4. Über die Stromdichte.

Aus den Gleichungen $R_{ik} = 0$ und den Maxwellschen Gleichungen (15) folgt[1])

$$\frac{\partial^2 h_{ik}}{\partial x^2 \alpha} = 0.$$

[1]) Einstein, l. c., S. 418.

Weiter folgt $$\frac{\partial}{\partial x_a}\left(\frac{\partial h_{ik}}{\partial x_a}+\frac{\partial h_{ka}}{\partial x_i}+\frac{\partial h_{ai}}{\partial x_k}\right)=0.$$

Über diese Gleichungen sagt Einstein folgendes:

„... Die Ausdrücke

$$\frac{\partial h_{ik}}{\partial x_a}+\frac{\partial h_{ka}}{\partial x_i}+\frac{\partial h_{ai}}{\partial x_k}, \tag{17}$$

welche nach Maxwell verschwinden, zwar nach $\frac{\partial h_{ia}}{\partial x_a}=0$ und $\frac{\partial^2 h_{ik}}{\partial x_a^2}=0$ nicht notwendig, wohl aber ihre Divergenzen vom Typus

$$\frac{\partial}{\partial x_a}\left(\frac{\partial h_{ik}}{\partial x_a}+\frac{\partial h_{ka}}{\partial x_i}+\frac{\partial h_{ai}}{\partial x_k}\right)=0.$$

$\frac{\partial h_{ia}}{\partial x_a}=0$ und $\frac{\partial^2 h_{ik}}{\partial x_a^2}$ sind daher mit den Maxwellschen Gleichungen des leeren Raumes im wesentlichen identisch.“

Sollten wir die Einsteinsche Formel richtig verstanden haben, so lassen sich die Divergenzen in dreidimensionaler Vektorbezeichnung

$$f_{234}=i_1,\quad f_{314}=i_2,\quad f_{124}=i_3,\quad f_{321}=\varrho$$

wie folgt ausdrücken:

$$\frac{\partial i}{\partial x_4}+\operatorname{grad}\varrho=0,\quad \operatorname{curl} i=0.$$

Es ist vielleicht interessant zu bemerken, daß ein beliebiger vollständig antisymmetrischer Tensor dritten Ranges f_{ikl} durch den Ausdruck

$$\frac{\partial f_{klm}}{\partial x_i}+\frac{\partial f_{lim}}{\partial x_k}+\frac{\partial f_{ikm}}{\partial x_l}+\frac{\partial f_{lki}}{\partial x_m}$$

zu einem vollständig antisymmetrischen Tensor vierten Ranges erweitert werden kann. (Die Komponenten dieses Tensors können sich nur durch ein Vorzeichen unterscheiden.)

Ist der Tensor dritten Ranges durch den Ausdruck (17) gegeben, so ist der erweiterte Tensor vierten Ranges identisch Null. In der gewöhnlichen Bezeichnung der Stromkomponenten nimmt diese Beziehung die folgende Form an

$$\operatorname{div} i+\frac{\partial \varrho}{\partial x_4}=0.$$

5. Die Ergebnisse die aus dem Variationsprinzip unmittelbar folgen, ohne daß $\varphi_i = 0$ gesetzt wird.

Die Geometrie ($\varphi_i \neq 0$). In den Gleichungen (2) führen wir statt der Größen Γ^σ_{ik} jetzt neue Größen ein, die mit den Γ^σ_{ik} wie folgt verbunden sind:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad \varphi_i = \tfrac{1}{3}\left(\Gamma^\sigma_{i\sigma} - \Gamma^\sigma_{\sigma i}\right) \quad \text{(wie früher)},\\ &\text{b)} \quad {}''\Gamma^\sigma_{ik} = \tfrac{1}{2}\left(\Gamma^\sigma_{ik} - \Gamma^\sigma_{ki}\right) - \tfrac{1}{3}\left(\varphi_i \delta^\sigma_k - \varphi_k \delta^\sigma_i\right),\\ &\text{c)} \quad {}''\Gamma^\sigma_{ik} = \Gamma^\sigma_{ik} - {}''S^\sigma_{ik} + \delta^\sigma_i \varphi_k, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

so daß

$$\Gamma^\sigma_{ik} = {}''\Gamma^\sigma_{ik} + {}''S^\sigma_{ik} - \delta^\sigma_i \varphi_k. \tag{19}$$

Die ${}''\Gamma^\sigma_{ik}$ sind in den unteren Indizes symmetrisch, die ${}''S^\sigma_{ik}$ antisymmetrisch.

Aus der Definition der neuen Unbekannten folgt, daß

$${}''S^\sigma_{i\sigma} = 0 \tag{20}$$

ist.

Indem wir diese Unbekannten in die Grundgleichungen

$$\frac{\partial b_{ik}}{\partial x_\alpha} - b_{i\sigma}\Gamma^\sigma_{\alpha k} - b_{\sigma k}\Gamma^\sigma_{i\alpha} - b_{ik}\varphi_\alpha - b_{i\alpha}\varphi_k = 0$$

einführen und den symmetrischen Teil von dem antisymmetrischen abtrennen, erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_\alpha} - g_{i\sigma}{}''\Gamma^\sigma_{k\alpha} - g_{\sigma k}{}''\Gamma^\sigma_{i\alpha} = -h_{i\sigma}{}''S^\sigma_{k\alpha} - h_{k\sigma}{}''S^\sigma_{i\alpha},\\ &\text{b)} \quad \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha} - h_{i\sigma}{}''\Gamma^\sigma_{k\alpha} - h_{\sigma k}{}''\Gamma^\sigma_{i\alpha} = -g_{\sigma i}{}''S^\sigma_{k\alpha} + g_{k\sigma}{}''S^\sigma_{i\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

So haben wir mit den Gleichungen:

$$R_{ik} = 0$$

zusammen 84 Gleichungen zur Bestimmung der 68 neuen Unbekannten φ_i, ${}''\Gamma^\sigma_{ik}$ und ${}''S^\sigma_{ik}$ und der 16 alten g_{ik} und h_{ik}.

Aus (21 a) folgt:

$${}''\Gamma^\sigma_{ik} = \left\{\begin{matrix} i\,k \\ \sigma \end{matrix}\right\} + g^{\sigma\varrho}\left(h_{i\nu}{}''S^\nu_{\varrho k} + h_{k\nu}{}''S^\nu_{\varrho i}\right). \tag{22}$$

Aus (21 b) folgt im allgemeinen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad -{}''S^\sigma_{ik} = g^{\sigma\alpha}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial h_{k\alpha}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\alpha i}}{\partial x_k} - \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha}\right) + h_{i\nu}{}''\Gamma^\nu_{k\alpha} + h_{\nu k}{}''\Gamma^\nu_{i\alpha}\right]\\ &\text{und}\\ &\text{b)} \quad -{}''S^\sigma_{ik} = g^{\sigma\alpha}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial h_{k\alpha}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\alpha i}}{\partial x_k} - \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha}\right) + h_{i\nu}\left\{\begin{matrix} k\,\alpha \\ \nu \end{matrix}\right\} + h_{\nu k}\left\{\begin{matrix} i\,\alpha \\ \nu \end{matrix}\right\}\right] \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

im speziellen Falle, wenn man die h_{ik} als kleine Größen erster Ordnung voraussetzt und alle Größen dritter Ordnung vernachlässigt.

Der Vergleich mit den Gleichungen (10) und (11) zeigt, daß wir im allgemeinen Falle ($\varphi_i \neq 0$) statt der Größen ${}'\Gamma^{\sigma}_{ik}$ und S^{σ}_{ik} die Größen ${}''\Gamma^{\sigma}_{ik}$ und ${}''S^{\sigma}_{ik}$ zu betrachten haben.

Sucht man dann die Beziehung zwischen den Schoutenschen Tensoren $K_{ik\alpha}$, S^{σ}_{ik} und den Einsteinschen h_{ik} und g_{ik} zu bestimmen, so gilt offenbar die Formel (14) wie früher, nur hat man in (14) statt S^{σ}_{ik} die ${}''S^{\sigma}_{ik}$ zu setzen.

Auf solche Weise ist auch in diesem Falle die Frage über die Geometrie bis auf die Bestimmung des Vektors φ_i gelöst. Der Vektor φ_i läßt sich nicht aus den ${}''S^{\sigma}_{ik}$ bestimmen.

Spezielle Fälle.

a) Das Gravitationsfeld bei Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes. Wir setzen $h_{ik} = 0$ voraus.

Aus (23a) und (22) folgt dann:

$$ {}''S^{\sigma}_{ik} = 0,$$

$$ {}''\Gamma^{\sigma}_{ik} = \left\{ \begin{matrix} i\,k \\ \sigma \end{matrix} \right\}.$$

Die Formel (19) ergibt

$$\Gamma^{\sigma}_{ik} = \left\{ \begin{matrix} i\,k \\ \sigma \end{matrix} \right\} - \delta^{\sigma}_{i}\,\varphi_k.$$

Indem man dies in $R_{ik} = 0$ einsetzt, wird

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} = 0 \tag{24}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial x_k}\left\{ \begin{matrix} i\,\sigma \\ \sigma \end{matrix} \right\} - \frac{\partial}{\partial x_u}\left\{ \begin{matrix} i\,k \\ \sigma \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \beta\,i \\ \sigma \end{matrix} \right\}\left\{ \begin{matrix} \sigma\,k \\ \beta \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i\,k \\ \sigma \end{matrix} \right\}\left\{ \begin{matrix} \sigma\,\beta \\ \beta \end{matrix} \right\} = 0.$$

Die Gleichungen für die g_{ik} sind also von dem Vektor φ_i unabhängig. Für die φ_i erhält man aus (24)

$$\varphi_i = \frac{\partial \lambda}{\partial x_i},$$

wo λ ein Skalar ist.

Setzt man $\lambda = \text{const}$, so sieht man, daß in diesem Falle (alle $h_{ik} = 0$) das Postulat von Einstein eine mögliche Lösung der Variationsgleichungen ist.

b) Das elektromagnetische Feld. Aus (23 b) erhält man (in der von uns gebrauchten Annäherung)

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\, h^{\sigma i}}{\partial x_\sigma} = -g^{i\alpha}{}''S^{\nu}_{\alpha\sigma} = 0. \tag{25}$$

Also sind die Gleichungen (20) den Gleichungen (25) äquivalent.

[Wir bemerken nebenbei, daß der genaue Ausdruck für die linke Seite von (25) die Form

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\, h^{\sigma i}}{\partial x_\sigma} - g^{\alpha\beta} h_{\lambda\beta}\,(h_{\mu\nu}{}''S^{\nu}_{\varrho\sigma} + h_{\sigma\nu}{}''S^{\nu}_{\varrho\mu})\,(g^{\lambda\sigma} g^{\mu i} - g^{\lambda i} g^{\mu\sigma})$$

hat.]

Nun lassen sich die 20 Funktionen h_{ik}, g_{ik} und φ_i aus den Gleichungen (25) und $R_{ik} = 0$ bestimmen.

In der Einsteinschen Annäherung lauten diese Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} && \frac{\partial h_{i\sigma}}{\partial x_\sigma} = 0, \\ &\text{b)} && \frac{\partial^2 g_{\sigma\sigma}}{\partial x_i \partial x_k} - \frac{\partial^2 g_{\sigma i}}{\partial x_k \partial x_\sigma} - \frac{\partial^2 g_{k\sigma}}{\partial x_i \partial x_\sigma} + \frac{\partial^2 g_{ik}}{\partial x_\sigma \partial x_\sigma} = 0, \\ &\text{c)} && -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 h_{ik}}{\partial x_\sigma^2} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Wir wollen untersuchen, ob die Voraussetzung $\varphi_i = 0$ eine mögliche Lösung dieser Gleichung ist.

Sollte $\varphi_i = 0$ eine Lösung sein, so hätten wir:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} && \frac{\partial h_{i\sigma}}{\partial x_\sigma} = 0, \\ &\text{b)} && \frac{\partial^2 h_{ik}}{\partial x_\sigma^2} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Genügen die h_{ik} den Gleichungen:

$$\frac{\partial h_{i\sigma}}{\partial x_\sigma} = 0,$$

$$\frac{\partial h_{k\alpha}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\alpha i}}{\partial x_k} + \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha} = 0,$$

so sind die Gleichungen (27 b) erfüllt.

Da hier

$$\frac{\partial h_{k\alpha}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{\alpha i}}{\partial x_k} + \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_\alpha} = f_{ik\alpha}$$

ist, so sieht man, daß im leeren Raume, wo der Viererstrom $f_{ik\alpha}$ verschwindet, die $\varphi_i = 0$ eine mögliche Lösung der Variationsgleichungen bilden.

Ist $f_{ikl} \neq 0$, so ist $\varphi_i = 0$ im allgemeinen keine Lösung der Variationsgleichungen, da die h_{ik} durch die Gleichungen (27) überbestimmt werden.

Aus (26a) folgt notwendig

$$h_{ik} = \frac{\partial H_{vik}}{\partial x_v},$$

wo H_{vik} ein vollständig antisymmetrischer Tensor ist (H_{vik} hat hier die Bedeutung eines Vierervektorpotentials).

Sodann folgt

$$\frac{\partial f_{ika}}{\partial x_a} = \frac{\partial^3 H_{vik}}{\partial x_a^2 \partial x_v} = \frac{\partial^2 h_{ik}}{\partial x_a^2},$$

und aus (26c)

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^3 H_{vik}}{\partial x_a^2 \partial x_v} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} = 0,$$

sechs Gleichungen für die acht Funktionen φ_i und H_{vik}.

Sind die $H_{vik} \neq 0$, so dürfen im allgemeinen die φ_i nicht gleich Null gesetzt werden.

(Der Fall

$$H_{vik} = \frac{\partial}{\partial x_a} H_{avik},$$

wo H_{avik} ein vollständig antisymmetrischer Tensor ist, obgleich hier die $\varphi_i = 0$ eine mögliche Lösung darstellen, hat keine besondere Bedeutung, weil dann die h_{ik} gleich Null werden.)

Messungen im Absorptionsspektrum des p-Benzochinondampfes.

Von **I. Lifschitz** und **E. Rosenbohm** in Groningen.

(Eingegangen am 26. Mai 1926.)

Der p-Benzochinondampf hat zwischen 5000 und 2000 Å.-E. drei Absorptionsgebiete. Das langwelligste von ihnen (4800 — 4200 Å.-E.) besteht aus einem linienreichen Bandenspektrum, in dem etwa 300 Linien gemessen wurden. Das darauf folgende (3100 — 2600 Å.-E.) zeigt nur enge kontinuierliche Streifen. Das Dampfspektrum wird mit dem des gelösten Chinons verglichen, seine Entstehung diskutiert und einige Bemerkungen über die Spektra substituierter Chinone angefügt.

§ 1. Im folgenden soll über das Ergebnis einer Reihe von Messungen im Absorptionsspektrum der Dämpfe einiger p-Benzochinone berichtet werden. Die Untersuchung erstreckte sich auf die beiden langwelligen Absorptionsgebiete dieser Stoffe zwischen $\lambda = 4800$ und 4200 Å einerseits, $\lambda = 3100$ und 2600 Å andererseits.

Für die Erforschung der Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei organischen Verbindungen besitzen die Spektra der Chinone ein besonders hohes Interesse. Bei zahlreichen aromatischen Stoffklassen hat man chinonähnliche Struktur als Ursache der Farbe angenommen. Und selbst Chromophore aliphatischer, ja anorganischer Verbindungen sind vielfach als „chinoide" bezeichnet worden.

Demgemäß ist die Lichtabsorption des p-Benzochinondampfes bereits frühzeitig untersucht worden. So haben Hartley und Leonard[1]) eine Reihe von Messungen mitgeteilt, die sich namentlich auf den ultravioletten Teil des Spektrums bezogen. Schon die Vorversuche, über die wir vor längerer Zeit berichteten[2]), lehrten indessen, daß die Daten der genannten Forscher, besonders im langwelligen Teil, ganz unvollständig sind und den Charakter des Spektrums nicht erkennen lassen. Ein etwas besseres Bild geben die neueren Versuche von J. E. Purvis[3]), ohne indessen Auskunft über die Struktur und genauere Lage der Banden zu liefern. Vermutlich benutzte dieser Forscher eine allzu geringe Dispersion, bei der Details nicht festzustellen waren.

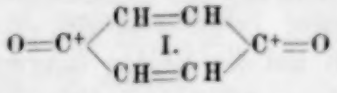
---

[1]) Journ. Chem. Soc. **95**, 34, 1909.

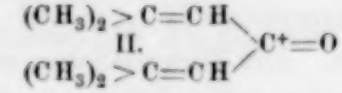
[2]) I. Lifschitz und E. Rosenbohm, ZS. f. phys. Chem. **97**, 1, 1921; siehe auch die vorläufigen Angaben Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas. **43**, 269, 403, 654, 1924.

[3]) Journ. Chem. Soc. **123**, 1841. 1923.

Erfolgreicher war die Untersuchung der Absorption gelöster Chinone. Es zeigte sich, daß deren Spektra ähnlich gelegene Absorptionsgebiete wie die zugehörigen Dämpfe aufweisen. Aus den Messungen E. C. C. Balys und seiner Mitarbeiter[1]) läßt sich überdies erkennen, daß der Spektralcharakter bei einfachen Substitutionen am Chinonkern erhalten bleibt, und das Spektrum wohldefinierte und charakteristische Änderungen erleidet. Ausgedehnte Untersuchungen des einen von uns[2]) an Lösungen von Chinonen und chinonähnlichen Verbindungen erlaubten, einige allgemeine Schlüsse über das Wesen der Chinonabsorption und ihre konstitutiven Ursachen zu gewinnen. Es zeigte sich, daß die drei zwischen 5000 und 2000 Å liegenden Absorptionsgebiete der Chinone bei Substitution, Annellierung, Bildung von Molekülverbindungen in verschiedener Weise verändert werden. Das Chinon (I) erwies sich in dieser Hinsicht auch optisch dem Phoron (II) analog, dem es konstitutionschemisch nahe



I.



II.

verwandt ist. Es mußte ferner geschlossen werden, daß das langwellige Absorptionsgebiet beider auf Kohlenstoffelektronen (der C^+-Atome), das darauf folgende auf Sauerstoffelektronen zurückgeht, während das dritte vermutlich Bandensysteme verschiedener Elektronengattungen überlagert enthält[3]).

Eine ähnliche Zuordnung sollte auch für die entsprechenden Absorptionsgebiete der Dämpfe gelten.

Zur Prüfung dieser Schlüsse und zur weiteren Vertiefung der Analyse des Chinonspektrums haben wir zunächst die beiden langwelligen Absorptionsgebiete untersucht. Die Messungsergebnisse sind zwar insofern nicht abschließend, als bei Anwendung größerer Dispersion unzweifelhaft noch zahlreichere Bandenlinien zu finden und deren Lagen zum Teil noch genauer festzulegen sein dürften. Doch geben unsere Messungen wenigstens ein vollständiges Bild der spektralen Struktur und erlauben die Möglichkeit weiteren Eindringens in dieses interessante Spektrum zu beurteilen. Überdies bieten sie ausreichende Grundlagen für die Erforschung des bemerkenswerten photochemischen Verhaltens der Chinone.

§ 2. Das untersuchte Chinonpräparat wurde eigens hergestellt und durch Umkristallisieren und Sublimation gereinigt. Zur Untersuchung

[1]) Journ. Chem. Soc. **89**, 502, 1906.

[2]) Recueil des Trav. Chim. d. Pays-Bas, l. c.

[3]) Über die Beziehungen zwischen Chinon- und Farbstoffchromophor siehe die Untersuchungen. Rec. l. c.

wurde eine passende Menge in ein Quarzrohr von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge eingebracht, dessen Stirnflächen aus angeschmolzenen, klaren Quarzplatten bestanden. Das Rohr befand sich in einem Metallrohr, das ebenfalls mit zwei Quarzfenstern versehen war und elektrisch geheizt werden konnte. Das Quarzrohr war mit einem angeschmolzenen, oben in vier Äste verzweigten Tubus von je etwa 0,5 cm innerer Weite versehen, durch die ein Thermometer eingeführt, bzw. die Verbindungen mit einer rotierenden Gaedepumpe, sowie der Außenluft bzw. Gasreservoiren hergestellt werden konnte. Einmal gewonnenes Vakuum blieb nach Abschließen mittels passender Glashähne stundenlang erhalten. Die erforderlichen Konzentrationen an Chinondampf wurden durch Erhitzen des evakuierten, mit einer passenden Menge Chinon beschickten Rohres auf bestimmte Temperaturen erzeugt. Anwesenheit von trockener Luft, CO_2 oder H_2 von etwa 1 mm Hg übte keinen merklichen Einfluß auf das Spektrum aus.

Zur Photographie des Spektrums wurde der Faden einer Wolframlampe mit Quarzfenster mittels eines Quarzkondensors durch die absorbierende Schicht hindurch auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Als solcher diente im Ultraviolett der große Quarzspektrograph des hiesigen Instituts. (C. Leiss, Cornu-Prisma, Länge des Spektrums zwischen 4000 und 2000 Å etwa 17 cm.) Im sichtbaren Teile wurde ein dreiteiliger Prismensatz für gerade Durchsicht mit Linsen und Camera des Hilgerschen Spektrographen kombiniert. Die Länge der ausgemessenen Spektra zwischen 4800 und 4200 Å betrug etwa 8 cm. Die Auflösung war sehr erheblich.

Als Plattenmaterial benutzten wir entweder Imperial Eclipse oder Silbereosinplatten. Die Ausmessung erfolgte teils an Negativen, teils an Diapositiven; zur Orientierung diente das Spektrum des Eisenlichtbogens, das über und unter jeder Einzelaufnahme mitphotographiert wurde.

Die Ausmessung geschah einerseits mikrophotometrisch mit Hilfe des automatisch registrierenden Mollschen Instruments in dem Versuchslaboratorium der Firma P. J. Kipp en Zonen, Delft[1]), andererseits mit einer ähnlichen Anordnung ohne automatische Registrierung im hiesigen Institut[2]). Die Messungsergebnisse decken sich in befriedigendster Weise. Immerhin konnten wir bei letzteren Messungen durch zahlreiche Kontrollversuche und passende Variation der Beleuchtungsstärke usw. wesentlich

[1]) Herrn Direktor O. Ankersmit möchten wir auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen bestens danken.

[2]) Also durch direkte Galvanometerablesung.

Tabelle 1.
Langwelligste Bandengruppe des p-Benzochinondampfes[1]).

λ in Å	ν	λ in Å	ν	λ in Å	ν
5070	1971838,4	4845,5	2063195,8	4759	2100696,2
58,5	6321,2	44,5	3621,7	57,5	1358,5
55,0	7689,5	43,0	4260,8	56,4	1800,3
47,0	1980824,3	40,5	5327,0	54,5	2684,4
25,5	9298,6	39	5967,2	53,5	3126,8
20	1991478,0	37,5	6607,8	52,0	3730,5
14,5	3662,4	36,5	7035,1	51	4233,4
08	6249,9	34	8104,1	49,5	4897,9
02,5	8444,7	31,5	9174,2	48	5562,9
4997,5	2000444,1	30,0	9816,8	47	6006,5
88,5	4053,1	29	2070245,4	45	6894,1
79,5	7675,2	27	1103,1	44	7448,2
57	2016788,0	25,5	1747,0	41	8671,7
47,5	2020660,5	24,5	2176,0	39	9339,1
45	1682,1	23	2820,8	37,5	2110229,5
37,3	4753,0	21,5	3465,7	35,5	1120,8
29,5	8038,9	20,5	3895,8	34	1789,6
21	2031541,8	17	5402,7	32	2682,2
17,5	2987,8	13,5	6911,7	29,5	3799,0
13,5	4642,8	11,5	7775,0	27,5	4693,2
09,5	6300,5	10,5	8206,9	26	5364,4
05	8168,6	09,0	8855,1	24,5	6036,0
01	9832,0	07,5	9503,8	23	6708,0
4895	2042332,3	04,5	2080802,2	21,5	7380,5
93	3167,1	03,5	1235,4	20	8053,3
91,5	3793,7	01,5	2102,3	18,5	8726,7
90	4420,5	4798	3621,1	17,5	9175,8
88,5	5047,9	96,5	4272,7	16	9846,8
86	6094,2	95,5	4707,4	14,5	2120524,3
84	6932,1	92,5	6012,3	12,5	1424,2
82,5	7561,0	91,5	6447,7	11,5	1874,5
81,5	7980,4	90	7101,0	10,5	2325,0
80,5	8400,0	88,5	7754,8	08	3451,9
79	9029,8	86	8845,3	07	3903,0
77,5	9659,9	85	9281,9	05,5	4580,1
76	2050290,4	84	9718,5	03,5	5783,5
74,5	0921,4	82,5	2090374,0	02,5	5935,4
71	2052395,0	81	1029,8	4699,5	7292,5
68,5	3448,9	78	2342,7	98,5	7745,3
67	4081,7	77	2780,7	94,5	9558,2
66	4503,9	75,5	3438,1	90,5	2131374,3
62,5	5982,7	74,5	3876,6	86,5	3193,4
60,5	6828,7	73,5	4315,2	85	3876,4
57,5	8099,0	72	4973,4	83,5	4559,8
56	8734,7	70,5	5632,2	82,5	4915,6
54,5	9370,5	69,5	6071,6	81	5699,8
52,5	2060219,6	68	6731,0	79,5	6384,4
49	1706,6	66,5	7390,8	78,5	6841,0
47,5	2344,6	61	9813,7	77,5	7297,8
46,5	2770,1	60	2100254,8	76,5	7754,9

[1]) Die Frequenzen sind nach den Kayserschen Tabellen (Leipzig 1925) angegeben.

λ in Å	ν	λ in Å	ν	λ in Å	ν
4674	2138898,3	4570,5	2187333,4	4440,5	2251368,7
72	9813,8	69	8054,5	39	2129,5
70	2140730,3	67	9009,6	36	3652,5
68	1647,4	65,5	9728,9	34,5	4414,8
66	2565,4	62	2191408,8	33,5	4923,3
65	3024,7	59,5	2610,4	32	5686,4
64	3484,1	56,5	4053,9	31	6195,5
63	3943,1	55	4776,4	28,5	7469,2
62	4403,7	53,5	5499,4	26,5	8489,2
59	5784,5	50,5	6946,8	25,5	8999,5
56	7167,1	47,5	8396,2	24,5	9515,1
54	8089,8	46	9121,5	21,5	2261043,1
51,5	9244,3	45	9605,3	20,5	1554,6
49,5	2150168,8	39,5	2202270,3	18,5	2578,2
48,5	0631,3	35,5	4212,5	17	3346,6
47,5	1094,1	33,5	5185,0	14,5	4628,3
46,5	1557,1	32,5	5671,5	12,5	5654,8
43	3178,9	29,5	7132,3	11	6425,2
41,5	3874,2	26	8839,1	09,5	7196,2
40	4571,6	24	9815,6	07,5	8225,0
38,5	5267,7	22,5	2210548,5	04,5	9769,9
35,5	6662,6	21	1281,9	02,5	2270801,0
33,5	7593,5	18,5	2505,4	01	1574,9
32,5	8059,2	16	3730,2	4398	3124,4
30	9224,4	14,5	4465,7	96	4158,5
28	2160157,5	12,5	5447,2	93	5711,6
25	1558,7	11,0	6183,8	90	7266,7
23,5	2260,0	09	7166,8	89	7785,6
22	2961,7	05	9135,4	87,5	8564,3
18,5	4600,8	02	2220614,2	85,5	9603,4
17	5304,0	4497	3083,1	81	2281944,9
14	6711,9	95,5	3824,8	78,5	3247,8
13	7181,5	92,5	5309,9	77,5	3769,4
12	7651,4	88,5	7293,0	76	4552,2
11	8121,6	86,5	8285,8	74	5596,7
8,5	9297,7	84,5	9279,6	73	6119,4
0,7	2170004,0	80,5	2231269,8	71,5	6903,8
0,4	1417,9	79	2017,0	69	8212,4
0,3	1889,7	78	2515,4	66,5	9522,5
0,2	2361,6	75,5	3762,5	64	2290834,0
00	3306,1	73	5010,9	63	1359,1
4598,5	4015,0	70,5	6260,8	60,5	2672,8
96	5197,5	69	7011,4	59	3461,7
93	6618,3	66	8514,0	57,5	4251,2
90,5	7803,7	64	9516,9	54,5	5831,7
88,5	8752,9	62,5	2240269,7	51,5	7414,5
87	9227,9	61,5	0771,8	50	8206,7
85	2180416,0	59,5	1776,8	48,5	8999,5
83	1367,6	57,5	3034,1	47,5	9528,3
81	2319,9	55,5	3789,3	45,5	2300586,6
78,5	3511,5	52,5	5301,1	44	1381,0
77	4227,1	49,5	6814,9	42,5	2175,9
74,5	5420,8	48	7572,6	39,5	3767,5
71,5	6854,9	43,5	9848,7	35	6158,9

λ in Å	ν	λ in Å	ν	λ in Å	ν
4334	2306690,0	4245,5	2354774,5	4172,5	2395971,7
30	8821,8	44	5606,7	70,5	7120,7
27	2310422,6	42	6717,3	68,5	8270,8
25	1490,9	40	7828,9	65,5	9998,0
22,5	2827,8	37	9498,4	64	2400862,5
21,5	3363,0	35,5	2360334,0	63	1439,2
20,5	3898,4	33	1728,0	61	2593,5
18	5238,1	32	2286,0	59,5	3459,9
16,5	6042,6	30,5	3123,6	58,5	4037,8
11,5	8997,4	28	4520,9	57,5	4616,0
10,5	9266,4	26,5	5360,0	56	5483,9
09,5	9804,5	23,5	7040,2	55	6062,8
07	2321151,0	21,5	8161,6	52	7801,3
04,5	2499,1	20	9003,3	50,5	8671,4
03	3308,7	18	2370126,6	49,5	9251,9
01,5	4118,9	16	1250,9	48	2410123,1
4298,5	5740,9	14	2376,3	46	1285,7
97,5	6282,0	11,5	3784,5	44,5	2158,4
95,5	7365,2	10	4630,3	43	3031,8
93,5	8449,3	06,5	6606,0	41	4197,1
91,5	9534,4	04,5	7736,6	40	4780,3
88,5	2331164,0	4199,5	2380567,5	39	5363,7
87,5	1707,0	97,5	1701,7	37,5	6239,3
86	2523,7	96,5	2269,3	36	7115,6
82,5	4430,0	95	3121,0	32	9455,5
78	6885,6	93,5	3973,4	31	2420041,1
76,5	7705,2	92,5	4542,1	30	0627,1
75	8525,5	91,5	5111,0	28	1799,8
68,5	2342086,5	90,5	5680,1	26,5	2680,2
61,5	5933,5	89	6534,4	25	3561,1
59,5	7035,0	87	7674,3	23,5	4442,7
56,5	8689,2	86	8244,7	20	6502,3
55,5	9241,1	85	8815,4	19	7091,4
54	2350069,5	82	2390529,0	17	8270,4
53	0622,0	80	1672,8	16	8860,3
51	1727,9	78,5	2531,3	14	2430041,1
49	2834,8	75,5	4250,3	13	0631,9
47	3942,8	74,5	4823,8	10,5	2110,2

vollständigere Messungsreihen erhalten; das Arbeiten war allerdings ungemein mühselig.

§ 3. Das langwelligste Absorptionsgebiet des Chinondampfes zwischen 4800 und 4200 Å besteht aus einem ungemein linienreichen Bandenspektrum. Die Linien sind sehr scharf und schmal, die Intensitätsverteilung ist von wellenförmigem Charakter. Im ganzen wurden über 300 Einzellinien gemessen, von denen in Tabelle 1 die am sichersten bestimmten angegeben sind. Die Zahlen sind bis auf 0,5 Å genau.

Der gesetzmäßige Aufbau des Spektrums ist deutlich zu erkennen. Dasselbe läßt sich weitgehend zu Serien von in λ nahezu äquidistanten Linien

zusammenfassen, die dann jeweils eine der intensivsten enthalten. Von einer Berechnung der Konstanten haben wir aber deshalb vorläufig abgesehen, weil der Koeffizient C in der Gleichung $\nu = \nu_0 + a\,m + b\,m^2$ sehr klein wird und seine Berechnung nur bei erheblich genaueren (mindestens auf 0,1 Å) Zahlen etwas verspricht.

Das Ultrarotspektrum des Chinons ist übrigens noch nicht gemessen worden.

§ 4. Im Gegensatz zum langwelligsten enthält das darauffolgende Absorptionsgebiet zwischen $\lambda = 3100$ und 2600 Å keine scharfen Linien, sondern eine Reihe schmaler, symmetrisch abschattierter Absorptionsstreifen, von allerdings noch geringer Breite. Es gelang nicht, diese durch Variation der Versuchsbedingungen weiter aufzuspalten. Bei

Tabelle 2.

Beobachtet[1])		Berechnet[2])	ν	Intensität	
I. Serie λ	II. Serie λ	λ in Å		I. Serie	II. Serie
1. 3058		3058	3 269 163,5	13	
	1. 3019,4	19	3 310 954,8		20
2. 2977,3		2977	3 357 770,6	60	
3. 58,3		59	3 378 193,3	7	
4. 49,3		50	3 389 647,1	1	
5. 41,3		41	3 398 866,0	95	
	2. 2920,2	20	3 423 423,5		60
	3. 02,1	02	3 444 773,9		110
	4. 2884,1	2884	3 466 272,0		120
	5. 65,7	66	3 488 527,0		135
	6. 48,5	48	3 509 590,7		**155**
	7. 30,3	30	3 532 157,5		80
6. 2824,1		24	3 539 911,6	18	
7. 15,3		15	3 551 102,1	107	
8. 05,5		06	3 563 506,3	23	
	8. 2794,7	2794	3 577 149,1		53
9. 2779,3		79	3 596 968,9	94	
10. 61,6		61	3 620 021,8	55	
	9. 48,7	49	3 637 010,0		46
11. 34		34	3 656 564,2	84	
12. 15,4		16	3 681 609,4	45	
13. 07,0		07	3 693 033,0	63	
14. 2680,6		2680	3 729 401,9	34	
	10. 2668,3	66,8	3 746 592,0		35
15. 52,8		53	3 768 481,6	44	
	11. 23	23	3 811 292,6		20

[1]) Intensitätsmaxima, Ausmessung mit Mollmikrophometer. Die Intensitäten sind nach der Registrierkurve in willkürlichen Einheiten angegeben.

[2]) Berechnet nach den Formeln I und II, die ν sind aus den Tabellen von H. Kayser (Leipzig 1925) entnommen.

steigender Chinonkonzentration (Temperatur) erscheinen zunächst die intensivsten Streifen, worauf immer weitere hinzutreten. Unterhalb und oberhalb einer bestimmten Konzentration sind die Streifen nicht zu erkennen.

Die Maxima gibt Tabelle 2.

Die gefundenen Streifen sind wiederum unverkennbar gesetzmäßig verteilt. Sie enthalten bestimmt keine Feinstruktur. Sie lassen sich in zwei Gruppen von in λ äquidistanten Streifen einreihen, deren Wellenlängen durch die Formeln:

I. $\lambda_x = \lambda_0 + n \cdot 9$, $n = 1, 2, 3$ usw. $\lambda_0 = 3058$ Å (15 Streifen),

II. $\lambda_y = \lambda_0' + n \cdot 9$, $n = 1, 2, 3$ usw. $\lambda_0 = 3019$ Å (11 Streifen)

gegeben sind. Die Intensität nimmt in II bis zu einem Maximum ($\lambda = 2848{,}5$) zu, um wieder regelmäßig abzufallen, während sie in I ebenso regelmäßig periodisch wechselt.

§ 5. Im allgemeinen zeigt danach auch der Chinondampf ähnliches spektroskopisches Verhalten wie Chinonlösungen. Die langwelligste Absorption erscheint bei wesentlich höherer Konzentration als die kurzwelligere, sie ist in beiden Fällen wesentlich charakteristischer und besitzt jedenfalls eine andere allgemeine Struktur als jene. Auffallend erscheint zunächst nur, daß im kurzwelligeren Absorptionsgebiet die Feinstruktur vollständig verschwunden ist.

V. Henri[1]), der ähnliche Verhältnisse bei einigen anderen anorganischen und organischen Dämpfen gefunden hat (S_x, $CSCl_2$, $CH_2{=}CH{-}CH{=}O$), glaubte die Regel aufstellen zu sollen, daß mit steigender Frequenz stets Absorptionsgebiete mit mehr oder weniger breiten kontinuierlichen Streifen auf echte, feine Linien enthaltende Bandenspektra folgen. Bei manchen Stoffen ist danach die Grenze, oberhalb welcher echte Bandenspektra nicht mehr zu finden sind, bereits im sichtbaren Gebiete erreicht, Feinstruktur erst im nahen Ultrarot zu erwarten. Tatsächlich konnten auch wir[2]) in zahlreichen Fällen keine Aufspaltung der Absorptionsstreifen bei Gasen erreichen. Die Ursache hierfür erblickt Henri darin, daß nach Aufnahme gewisser Energiebeträge die Rotation, eventuell sogar die Kernschwingung nicht mehr quantenmäßig bestimmt sein soll. So sollen die Moleküle z. B. bei Aufnahme einer bestimmten Aktivierungsenergie, also Absorption einer genügend hohen Frequenz, in einen besonderen „Prädissoziationszustand“ übergeführt werden, in dem sie jedoch

[1]) V. Henri, Structure des Molécules, Paris 1925.

[2]) ZS. f. phys. Chem., l. c.

nur sehr kurze Zeit verbleiben. Da nun nach Bohr nur diejenigen periodischen Bewegungen innerhalb eines Systems gequantelt sein werden, deren Dauer klein ist gegenüber derjenigen der Lebensdauer des Systems selbst, so ist bei sehr raschem Wechsel zwischen normalem und Prädissoziationszustand die Möglichkeit nicht quantenhaft bestimmter Rotation gegeben. Gleichzeitig kann die viel schnellere Kernschwingung noch quantenhaft sein. Damit wäre das Auftreten der Streifenabsorption verständlich.

Die Feinstruktur würde nach Henri bei um so niedrigeren Frequenzen verschwinden müssen, je geringere Energiezufuhr zur Erreichung des Prädissoziationszustandes erforderlich ist.

Die Vorstellungen Henris mögen in manchen Fällen durchaus zutreffen, eine weitgehende Verallgemeinerung derselben scheint uns indessen nicht ohne weiteres berechtigt. Die Einführung des Prädissoziationszustandes stellt vorerst eine Hypothese ad hoc dar, die in jedem Falle noch photochemisch zu begründen bleibt. Es sind auch keineswegs immer die reaktivsten, am ehesten zum Zerfall neigenden Moleküle, die bereits im Sichtbaren lediglich Streifenspektren zeigen. Die Reaktivität, leichte Aktivierbarkeit kann offenbar für vorliegenden Zweck lediglich nach der Zerfallstendenz beurteilt werden. Reagiert ein Stoff mit einem anderen, so kann er mit ihm verschiedene Umsetzungen eingehen und wird sicherlich mit jedem Partner andersartig reagieren; je nach der Wahl des Reaktionspartners wird man völlig verschiedene Reaktivitätsgrößen feststellen. Der farbtiefste Vertreter einer Stoffklasse kann gegen einen Partner am reaktivsten, gegen einen anderen am reaktionsträgsten sein, wie gerade die Chinone lehren[1]). Aber auch die unimolekulare Zersetzung kann in sehr verschiedenen Richtungen verlaufen. Allgemein führt Absorption in verschiedenen Spektralgebieten zu ganz verschiedenen Lichtreaktionen, mögen diese Photolysen[2]) oder Umsetzungen darstellen. Die Moleküle werden eben durch Strahlung verschiedener Frequenz nicht nur verschieden stark, sondern vor allem auch in verschiedener Weise aktiviert, indem die Anregung verschiedene Elektronen des Moleküls ergreift.

Zweifellos muß man in einem mehratomigen Molekül, wie dem des Chinons, verschiedene Elektronengattungen annehmen. Jede derselben wird zur Absorption in einem besonderen Bandensystem Anlaß geben, zu dessen Anregung ein besonderes Resonanzpotential gehören wird. Daß

[1]) Siehe Rec. l. c.

[2]) Bei den Chinonen wirkt die Bestrahlung z. B. nicht nur spaltend, sondern vor allem auch polymerisierend.

diese verschiedenen Resonanzpotentiale bisher nicht gemessen wurden, liegt möglicherweise nur in experimentellen Schwierigkeiten begründet. Die Wahrscheinlichkeiten der Anregung durch Elektronenstoß einerseits, Absorption andererseits brauchen überdies nicht gleich groß zu sein. Jedenfalls scheint für das eigenartige Auftreten von Streifen statt Banden bei höheren Frequenzen eine sehr viel einfachere Erklärung möglich als die von Henri gegebene.

Die verschiedenen Elektronengattungen eines Moleküls werden offenbar durch die Nachbargruppen oder -moleküle in sehr verschiedenem Maße gestört werden. Hohe Quantensprünge sind in komplizierten Molekülen überhaupt unwahrscheinlich. Aber auch bei dem niedrigsten Sprunge kann das Elektron, je nach der Stellung des Trägeratoms im Molekül so stark unter den Einfluß von „Elektronenfängern" (Weigert) geraten, so sehr durch benachbarte elektrische Felder erfaßt werden, daß seine Bewegung nicht mehr quantenhaft bestimmt ist[1]). Alsdann erfolgt bei Abwesenheit von Rotation und Kernschwingung Absorption in kontinuierlichen Streifen, die auch durch quantenhafte Rotation und Kernschwingung nicht mehr zu echten Banden auseinandergelegt werden können[2]). Ob also echte Banden oder Streifen auftreten, hängt danach weniger von der Reaktivität des Gesamtmoleküls, als von dem feineren inneren Aufbau desselben ab.

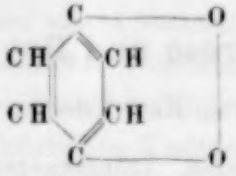
Wir glauben, daß diese einfache Erklärung in vielen Fällen, namentlich bei komplizierteren Molekülen zutrifft, ohne damit derjenigen Henris in anderen eine Berechtigung absprechen zu wollen. Insbesondere scheint uns bei den p-Benzochinonen, im vollen Einklang mit den an Lösungen gewonnenen Schlüssen, die langwelligste Absorption auf die relativ störungsfrei eingebauten C^+-Elektronen, die kurzwelligere auf Sauerstoffelektronen zurückzuführen zu sein. Außer den bei Lösungen für diese Auffassung erhaltenen Belegen spricht für sie, daß die Sauerstoffelektronen besonders leicht deformierenden Einflüssen zugänglich sind. Chemisch äußert sich dies bekanntlich schon in der sicherlich vorhandenen Tendenz zum Übergang in eine superoxydartige Form III, dem allgemeinen Oxydationsvermögen der Chinone, der Stabilität ihrer Molekül-

[1]) Man könnte sich z. B. von den Verhältnissen ein ähnliches Bild machen wie bei der Erregung Lenardscher Phosphore.

[2]) Daß die Art, in der das Elektron „eingebaut" ist, für sein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von bestimmendem Einfluß ist, läßt sich übrigens an zahlreichen Beispielen belegen, namentlich die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution sind in dieser Hinsicht lehrreich.

verbindungen mit Stoffen, die am Sauerstoff angelagert werden. Abgesehen hiervon ist ein Prädissoziationszustand des Chinonmoleküls bei Bestrahlung mit Wellenlängen oberhalb 3000 Å kaum festzustellen,

III.



wirklich reines, trockenes Chinon dürfte erst unter sehr viel kurzwelligerer Strahlung der molekularen Stabilitätsgrenze nahe kommen. Wir hoffen, in dieser Hinsicht weitere Aufschlüsse auf photochemischem Wege zu erlangen.

Die Untersuchung substituierter Chinone hat wenig ermutigende Resultate ergeben. Schon beim Monochlorchinon und noch mehr beim Chloranil werden die Banden und Streifen flau, die Absorptionsverhältnisse äußerst verwickelt. An manchen Streifen konnten ähnlich scharfe Aufspaltungserscheinungen beobachtet werden, wie sie Henri im Chlorbenzolspektrum fand. Nach diesem Forscher liegt in der Aufspaltung ein Isotopieeffekt vor. Wir begnügen uns mit dem Hinweis, daß derselbe Effekt auch bei gechlorten Chinonen festzustellen ist — ohne seine Natur diskutieren zu wollen. Im ganzen wirkt Substitution bei den Dämpfen ähnlich wie bei den Lösungen der Chinone.

Groningen, Anorgan. Chem. Laboratorium der Rijks Universiteit.

Hysterese und Reversibilität.

Von **Karl Uller** in Gießen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1926.)

Es wird gezeigt, daß Hysterese allgemein ein zweiparametrisches Problem ist, ferner, daß Reversibilität und Hysteresefreiheit nicht identifiziert werden können. Infolgedessen müssen kleine Kreisprozesse um einen Punkt in der Erregungsebene nicht Striche, sondern kleine Schlingen liefern.

1. Einleitung und Zusammenfassung. Vor einigen Jahren habe ich ein paar Bausteine zum Fundament der Theorie der Hysterese herbeigetragen. Die Untersuchung der einfachst möglichen, molekulartheoretisch begründbaren Form von Hysterese, der elliptischen, führte mich zu der Erkenntnis, daß man, um zu ersten Gesetzmäßigkeiten zu gelangen, zu unterscheiden habe zwischen gesetzmäßiger und willkürlicher Erregung, und daß ganz allgemein Hysterese ein zweiparametrisches Problem sei, daran erkennbar, daß in der darstellenden Ebene jedem Punkte zwei Richtungen zugeordnet sind. Dementsprechend haben wir ein Doppelfeld vor uns, in dem an jedem Punkte der darstellenden Ebene zwei voneinander unabhängige Parameter angepflanzt sind. Es ist unmöglich, die Hysterese durch eine einzige Funktion zu erfassen. Die beiden Größen sind abhängig von allen ins Spiel kommenden Eigenschaften des Körpers sowie von der Stärke und der Struktur des erregenden Feldes. Ist dieses ein schwingendes Feld, so entstehen weitere Verwickelungen durch die Trägheitswirkungen, die es auslöst und die ihrerseits die inneren Hemmungskräfte beeinflussen. Beide Parameter müssen ermittelbar sein aus dem kleinen Kreisprozeß, den man durch Feldänderungen um den darstellenden Punkt beschreibt. Sind diese willkürlich, so entsteht eine Miniaturschleife von charakteristischer Gestalt und Lage, die ich als antisymmetrische Lanzette bezeichne. Die beiden Richtungen ihrer Spitzentangenten gelingt es auf Grund einer gut gestützten Vermutung (V. II) aus Lage und Gestalt der bei gesetzmäßigen Kraftänderungen sich einstellenden Miniaturschleife, der Ellipse, als Funktionen der genannten beiden Körperparameter darzustellen. Umgekehrt werden aus den spärlichen verwendbaren quantitativen Beobachtungen an Eisen mittlere Zahlenwerte für die beiden Erregungsbeiwerte angegeben.

Es wird weiter bewiesen, daß es für einen hysteretischen Körper keine hystereselose Schleifen geben kann, und ferner, daß thermodynamische Reversibilität und Hysteresefreiheit nur bedingt miteinander zu tun haben.

Von diesen Ergebnissen aus einem verzwickten Problem konnte ich bisher nur zwei kurze Sitzungsberichte[1]) veröffentlichen. Sie veranlaßten Herrn Gans[2]) in dieser Zeitschrift zu dem Einwand, daß die tatsächlichen Versuche bei sehr kleinen willkürlichen Kraftänderungen keine Lanzette, sondern einen kleinen Strich ergäben, womit erwiesen sei, daß der Vorgang thermodynamisch reversibel sei. Letzteres heißt aber, offene Türen einrennen. Die Ganssche Selbstverständlichkeit gewinnt erst Bedeutung durch die Feststellung, daß die herrschende Auffassung Reversibilität mit Hysteresefreiheit identifiziert, was nachweislich ein Irrtum ist. Was weiter den beobachteten kleinen Strich anbelangt, so ist er in Wahrheit eine kleine Schlinge, genauer eine kleine Lanzette — das ist auch die Ansicht anderer Experimenter —, die aber um so weniger feststellbar ist, je kleiner wir den Maximalwert der kleinen Feldänderungen wählen. Es werden deshalb von mir Versuche vorgeschlagen aus deutlichen Lanzetten, um dem betrachteten Punkte die beiden Erregungsbeiwerte rechnerisch zu entnehmen und, da diese noch von den Feldänderungen abhängen, durch graphische Extrapolation auf unendlich kleine Änderungen die Werte derselben im Mittelpunkt der Schleifen zu ermitteln. Rasch wechselnde, gesetzmäßige kleine Zusatzfelder halte ich wegen der noch unberechenbaren Trägheitswirkungen für ungeeignet zur Ermittlung der gesuchten beiden Körperparameter.

2. Gestalten der Hystereseschleifen. Wenn wir einen festen Körper einem Kraftfelde aussetzen, so wird er mit einer Verschiebung (Displacement) seiner Elemente antworten; Beispiel: Verrückungen eines elastisch-viskosen Körpers unter dem Einfluß der Schwere. Es besteht dann an jeder Stelle eine Verschiebung $\mathfrak{T}_0$, hervorgebracht durch ein Feld $\mathfrak{E}_0$. Natürlich ist $\mathfrak{T}_0$ nicht nur von $\mathfrak{E}_0$, sondern auch von allen ins Spiel kommenden Eigenschaften des Körpers abhängig. „Nachwirkungen" schließen wir aus; darunter versteht man eine etwaige zeitliche Änderung der Verschiebungen unter dem Einfluß eines statischen Kraftfeldes bei

---

[1]) K. Uller, Theorie der zyklischen Hysterese, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **4**, 31—34. 1923, Nr. 2. — Zur Theorie der statischen Hysterese, ebenda (3) **5**. 1—2, 1924.

[2]) R. Gans, Bemerkungen zur reversiblen Permeabilität, ZS. f. Phys. **21**, 270—271, 1924. — La permeabilidad reversible. Una Anticritica (Contrib. Estud. Cienc. **3**. 379—380, 1925, Nr. 4).

konstanter Temperatur. Wenn wir $\mathfrak{E}_0$ ändern auf $\mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}$, so wird $\mathfrak{D}_0$ zu $\mathfrak{D}_0 + \mathfrak{D}$. Kehrt $\mathfrak{E}$ um — in gesetzmäßigen oder beliebigen Stufen zu und über $\mathfrak{E}_0$ hinaus —, dann wieder um und hin zu dem ersten Umkehrpunkt, so wird $\mathfrak{D}$ ebenfalls eine stetige Reihe von Werten durchlaufen. Nach unseren Erfahrungen nun erreicht dabei auch die veränderliche Verschiebung wiederum den Wert $\mathfrak{D}$. Der Vorgang zeigt die Natur eines Kreisprozesses der Verschiebungen. Graphisch bekommen wir eine geschlossene Kurve in der $(\mathfrak{E}, \mathfrak{D})$-Ebene. Dabei ist die umschriebene Fläche $\int (\mathfrak{D}, d\mathfrak{E}) = -\int (\mathfrak{E}, d\mathfrak{D})$ proportional der von dem Kraftfeld $\mathfrak{E}$ aufgewendeten Arbeit. Die um $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ linkswendig beschriebene Schleife ist von allen ins Spiel kommenden Eigenschaften des Körpers beeinflußt, aber auch von der Schnelligkeit im Umlauf. Das muß selbstverständlich auch gelten, wenn die Kurve eine Miniaturschleife ist. Dann aber haben wir eine einfachere Beziehung zwischen der Verschiebung $\mathfrak{D}$ und dem erzeugenden Felde $\mathfrak{E}$ zu erwarten, weil wir eben auf ein Differentialgesetz stoßen müssen. Wie mag das nun aussehen?

Machen wir in homogenen Kraftfeldern Experimente, so finden wir bei verhältnismäßig großen und langsamen Feldänderungen in isotropen Körpern die bekannten Schleifen von bestimmter Lage und Gestalt mit ausgesprochenen, antisymmetrischen Hörnern für die Verschiebungen oder Erregungen in Funktion der Kräfte. Bei kleineren und schnelleren Feldänderungen ändert sich die Lage der Schleife, es verlieren sich ferner die Hörner und es bleiben an den beiden Umkehrpunkten Ecken: die Gestalt ist die einer antisymmetrischen Lanzette von bestimmter Orientierung. Es fragt sich nun, in welche Grundform und -lage die Schleife weiterhin übergeht, wenn wir den Maximalwert der erregenden Kraft zur Grenze Null abnehmen lassen. Wir werden dabei die zeitliche Art der Einwirkung ins Auge zu fassen haben. Das eine Extrem ist eine gesetzmäßige Einwirkung und zwar als einfachst mögliche zyklische die harmonische. Das andere Extrem ist eine Reihe willkürlicher Kraftänderungen, die zum Anfangszustand zurückführen. Hierbei kann — im Gegensatz zu den gesetzmäßigen Kreisprozessen — jeder Punkt der Schleife zu einem Umkehrpunkt gemacht werden, nämlich allemal, wenn in ihm der Sinn der erregenden Kraft umgekehrt wird. Geht man nun in diesem neuen Sinne weiter und kehrt man an einem beliebigen Schleifenpunkte zum zweiten Male um, so kehrt man stets zu dem ersten Umkehrpunkt zurück; es schließt sich die Schleife. Dieser Fall ist physikalisch der einfachere, der fundamentale, weil die Trägheitswirkungen ausfallen. Theoretisch müssen beide Fälle getrennt behandelt werden. Es ist nun ein zu

Erfolg führender Kniff, wenn wir den physikalisch verwickelteren zuerst behandeln.

3. Kleine gesetzmäßige Feldänderungen harmonischer Art. An den im vorigen Abschnitt besprochenen geschlossenen Schleifen gehen mit abnehmender Amplitude von $\mathfrak{E}$ und zunehmender Geschwindigkeit im Umlauf Änderungen der Gestalt und der Lage vor sich, und es verschwinden auch noch die Ecken, indem sie sich immer mehr abrunden.

(V. I). Unsere Vermutung, für die zwei Stützen angeführt werden können, ist nun, daß die Schleife auf dem genannten Wege kleiner, rascher, gesetzmäßiger Änderungen zur Grenze der Ellipse von bestimmter Lage in der Erregungsebene zustrebt. Diese Ellipse mit dem Mittelpunkt ($\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{D}_0$) ist ebenfalls antisymmetrisch gelegen in bezug auf die $\mathfrak{E}$- und $\mathfrak{D}$-Achse. Bei welchen kleinen Amplituden und welchen hohen Frequenzen die Ellipse merklich ausgesprochen ist, kann für uns offen bleiben.

Es ist ersichtlich, daß, wenn zwischen zwei Vektoren im Raume die zeitliche Beziehung besteht:

$$\left.\begin{aligned} a\mathfrak{D} + b\dot{\mathfrak{D}} + c\ddot{\mathfrak{D}} + \cdots &= \mathfrak{E} \\ \text{oder invers} \qquad \alpha\mathfrak{E} + \beta\dot{\mathfrak{E}} + \gamma\ddot{\mathfrak{E}} + \cdots &= \mathfrak{D} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

daß dann, falls der eine harmonisch schwingt, es auch der andere tut. Denn der Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= {}^1/_2\{E.e^{ivt} + E^*.e^{-ivt}\} \\ &= E'.\cos \nu t - E''.\sin \nu t \\ \mathfrak{D} &= {}^1/_2\{D.e^{ivt} + D^*.e^{-ivt}\} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

worin die komplexen Vektoren E und D frei von der Zeit t sind und ein angehängtes Sternchen den konjugiert komplexen Ausdruck anzeigen soll, befriedigt stets die Beziehung (1), wenn wir setzen:

$$D = \varepsilon E. \quad (3)$$

Die durch die Parameterdarstellung (1) bis (3) gegebene Beziehung zwischen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ führt, wie andernorts ausführlich bewiesen wird, zu einer Diagrammellipse von bestimmter Form und Lage um den Punkt ($\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{D}_0$) als Mittelpunkt, auf den sich auch der komplexe Beiwert ε bezieht. Da $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ im allgemeinen Größen verschiedener Natur sind, so müssen wir in der graphischen Darstellung setzen $\mathfrak{E} = \xi_0 \cdot x$, $\mathfrak{D} = \eta_0 \cdot y$,

worin x und y kartesische Koordinaten von gleichem Längenmaß bedeuten. Die Analyse von (1) bis (3) führt damit auf die Ellipsengleichung

$$A_1 \cdot x^2 + B_1 \cdot y^2 + C_1 \cdot xy = 1$$

mit

$$A_1 = \xi_0^2 A, \quad B_1 = \eta_0^2 B, \quad C_1 = \xi_0 \eta_0 C,$$

$$A = \frac{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}{\varepsilon''^2} \cdot \frac{1}{\mathfrak{E}_{max}^2}, \quad B = \frac{1}{\varepsilon''^2} \cdot \frac{1}{\mathfrak{E}_{max}^2}, \quad C = -2 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''^2} \frac{1}{\mathfrak{E}_{max}^2}; \tag{4}$$

wir merken an

$$\mathfrak{D}_{max} = \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \cdot \mathfrak{E}_{max}. \tag{5}$$

Daß, falls $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ hinreichend klein sind, jede einfache Molekulartheorie bei schwingender Erregung auf die linksseitige Form von (1) führt, dient zur Stütze unserer Vermutung (V. I) und sei hervorgehoben. Es ist ein Vorzug unserer phänomenologischen Darstellung, daß sie auf keine Theorie mit speziellen Vorstellungen einzugehen braucht, ja, es vermeidet, um allgemeine Aussagen machen zu können, der jede spezielle Molekulartheorie unterliegen muß.

Eine zweite Stütze für unsere Vermutung (V. I) finden wir in der vielfachen Bestätigung durch das Experiment, das freilich quantitativ noch spärlich ist; insbesondere bei raschem Umlauf und kleiner Amplitude. In der Magnetik z. B. sind Versuche zu nennen von den Herren Grau und Hiecke, M. Wien, Faßbender; in der Elektrik von Schaufelberger und Nußbaumer; in der Elastik von E. Schmidt.

Der Erregungsbeiwert ε fällt gemäß (1) und (2) im allgemeinen komplex aus, ist also von der Form $\varepsilon' + i\varepsilon''$. Eine erste allgemeine Aussage ist nun die, daß Hysterese, d. h. die Beschreibung einer Fläche im Diagramm, ein zweiparametrisches Problem ist. Da sich dies an der Ellipse mit Bestimmtheit nachweisen läßt und die Ellipse sich aus dem denkbar einfachsten, molekulartheoretischen Ansatz für schwingende Erregung ergibt, so nenne ich die Ellipse die Urform der zyklischen Hysterese. Es sind also zur Beschreibung der Hysterese zwei voneinander unabhängige Erregungsbeiwerte für jeden Punkt $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ notwendig. Die beiden Parameter ε' und ε'' müssen experimentell bestimmt werden, ebenso wie wir es z. B. auf elektrischem Gebiete hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit müssen.

Unser Ansatz (3) läßt, da er rein formalen Charakter hat und haben soll, für alle Frequenzen ν von vornherein alle möglichen Werte von ε' und ε'' zu. Um Bedingungen dynamischer Stabilität brauchen wir uns

hier nicht zu kümmern. Der erste Beiwert ε' kann jeden Wert von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen. Negative ε' sind schon experimentell in der Metalloptik festgestellt, direkt durch Reflexionspolarisationsmessungen und Strahlungsmessungen, indirekt aus dem Fehlen eines Brewstereffektes. Neuerdings auch an Steinsalz in einem engen Gebiet der Frequenzen[1]). Der zweite Erregungsbeiwert ε'' kann nach dem Energieprinzip nicht positiv sein, wenn $(\mathfrak{E}\,\mathfrak{D})$ einen Arbeitsaufwand des erregenden Feldes bedeuten soll, der in Reibungswärme umgesetzt wird. Denn aus (2) und (3) folgt für einen ganzen Umlauf T

$$\int_0^T \left(\mathfrak{E}\,\frac{d\mathfrak{D}}{dt}\right) dt = -\varepsilon''\pi\mathfrak{E}_{\max}^2, \tag{6}$$

welcher Ausdruck positiv sein muß. Damit hängt auch zusammen, daß die Diagrammschleife allemal linkswendig durchlaufen wird. Die rechte Seite erhält man nebenbei bemerkt einfach dadurch, daß man $\mathfrak{E}$ und $d\mathfrak{D}/dt$ gemäß (2) und (3) miteinander multipliziert sowie mit $T = 2\pi/\nu$, und dann die zeitabhängigen Glieder abwirft; (EE^*) ist $\mathfrak{E}_{\max}^2$.

Zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ herrscht ein konstanter Phasenunterschied, der nachweislich durch $-\operatorname{arctg}\varepsilon''/\varepsilon'$ gemessen wird. Bei negativem ε'' bestimmt er sich wie folgt. Mit von Null an wachsendem Verhältnis $\varepsilon''/\varepsilon'$ wächst der Winkel des Phasenvorsprungs von $\mathfrak{E}$ gegen $\mathfrak{D}$ von Null an in den ersten Quadranten hinein und setzt sich für negative ε' nach dem Prinzip der stetigen Fortsetzung in den zweiten Quadranten hinein fort. Bei positiven Werten von ε' eilt somit die Kraft $\mathfrak{E}$ der Verschiebung oder Erregung $\mathfrak{D}$ in der Phase um weniger als $\pi/2$ voraus, bei negativen Werten von ε' — also z. B. bei optischen Phasenwellen in gewissen Metallen — ist die Voreilung größer als $\pi/2$ und erreicht in hysteresefreien Körpern, wie es z. B. K und Na beinahe sind, fast den Grenzwert π. In der Diagrammellipse spiegelt sich die Phasennacheilung von $\mathfrak{D}$ als „Nachhinken" wieder.

In dem Arbeitsaufwand (6) während eines gesetzmäßigen Kreisprozesses spielt der erste Beiwert ε' keine Rolle, vielmehr neben $\mathfrak{E}_{\max}$ nur der zweite Erregungsbeiwert. Bei gesetzmäßigem Umlauf, der ein bestimmtes $\mathfrak{D}_{\max}$ bedingt, mißt ε'' allein den Hystereseverlust während eines Umlaufs für die Einheit der maximalen erregenden Kraft. Wir können deshalb ε'' als Hysteresebeiwert bezeichnen. Bezeichnen wir mit

[1]) Frayne, Phys. Rev. **21**, 348. 1923; Phys. Ber. **6**, 843, 1925.

a und b die Hauptachsen der kleinen Diagrammellipse, so ergibt sich aus (6)

$$|\varepsilon''| = \frac{\eta_0}{\xi_0} \frac{(ab\pi)}{\pi x_{max}^2}; \tag{7}$$

darin sind ξ_0 und η_0 die Maßstäbe von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{T}$, und ist $(ab\pi)$ die Ellipsenfläche.

Mit der Feststellung (7) sind wir bereits in die zweite allgemeine Aussage eingetreten, nämlich bezüglich der Ermittelung der jeweiligen

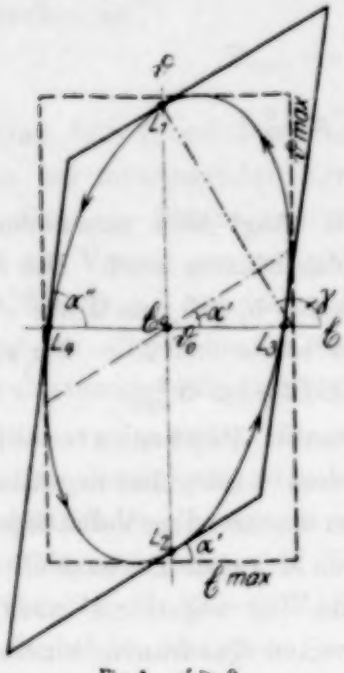


Fig. 1. $\varepsilon' > 0$.

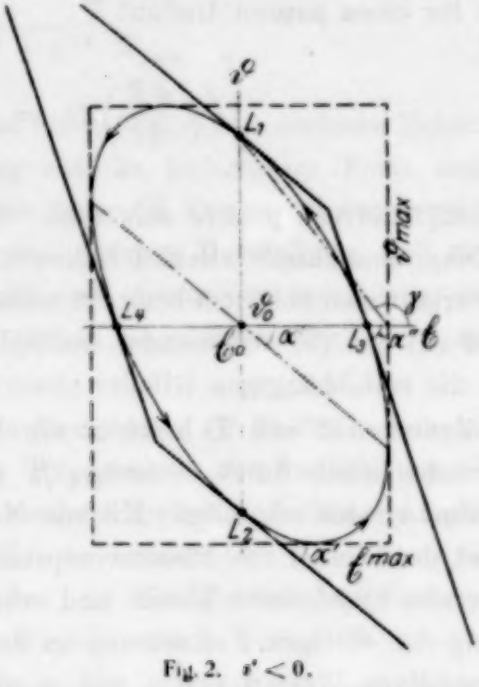


Fig. 2. $\varepsilon' < 0$.

Werte beider Erregungsbeiwerte aus der Gestalt und Lage der experimentell um den darstellenden Punkt $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{T}_0)$ beschriebenen Miniaturellipse.

Aus (4) folgt

$$(\mathfrak{T}^2)_{\mathfrak{E}=0} = \varepsilon''^2 \mathfrak{E}_{max}^2. \tag{8}$$

Verbindet man daher — siehe Fig. 1 und 2 — den Schnittpunkt der Ellipse mit der Ordinatenachse durch eine Gerade mit dem Endpunkt von $\mathfrak{E}_{max}$ auf der Abszissenachse, so liefert nach (8) der Winkel γ dieser Geraden mit der positiven Richtung den zweiten Erregungsbeiwert nach der Formel

$$\frac{\eta_0}{\xi_0} \operatorname{tg} \gamma = \varepsilon''. \tag{9}$$

Ferner ist

$$\left(\frac{d\mathfrak{T}}{d\mathfrak{E}}\right)_{\mathfrak{E}=0} = -\frac{C}{2B} = \varepsilon' = \frac{\eta_0}{\xi_0} \operatorname{tg} \alpha'. \tag{10}$$

Statt im Ellipsenpunkt ($\mathfrak{E} = 0$) die Tangente mit dem Neigungswinkel α' zu ziehen, können wir mit größerer Genauigkeit die beiden diametralen Ellipsenpunkte, deren Abszissen $\pm \mathfrak{E}_{max}$ sind, durch eine Gerade verbinden, denn diese, die durch den Mittelpunkt der Ellipse gehen muß, ist jener Tangente parallel. In der Fig. 1 ist α' und somit auch ε' positiv, und in der Fig. 2 ist α' und somit auch ε' negativ. Ferner haben wir eine mehr aufrechte Ellipse, wenn $\frac{\xi_0^2}{\eta_0^2}(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) > 1$, eine mehr liegende Ellipse, wenn $\frac{\xi_0^2}{\eta_0^2}(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) < 1$ ist. Zu den Körpereigenschaften ε' und ε'' in $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ gehört also bei schwingendem Kraftfeld eine kleine Diagrammellipse von ganz bestimmter Gestalt und Lage, wenn die Maßstäbe gegeben sind. Wir haben die Koordinaten des Mittelpunktes der Hysteresisellipse mit $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{D}_0 = f(\mathfrak{E}_0)$ bezeichnet. Damit ist nicht gesagt, daß $\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0$ das statische oder stationäre Feld sei. Dies bezeichnen wir mit $\mathfrak{E}_{st}$, $\mathfrak{D}_{st} = f(\mathfrak{E}_{st})$, zerlegen demnach in $\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}_{st} + \mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{D}_0 = \mathfrak{D}_{st} + \mathfrak{D}_1$. Wir können den Nullpunkt der Zeitzählung stets so wählen, daß zur Zeit $t = 0$ der darstellende Punkt in $(\mathfrak{E}_{st}, \mathfrak{D}_{st})$ liegt. Das ist nach (2) der Fall, wenn $\mathfrak{E}_1 = E'$ und $\mathfrak{D}_1 = D'$ ist, was stets möglich zu machen ist. Der darstellende Punkt bewegt sich dann von $(\mathfrak{E}_{st}, \mathfrak{D}_{st})$ aus auf einer bestimmten Ellipsenbahn, deren Form und Orientierung durch ε' und ε'', also durch den Stoff und die Frequenz, deren Lage durch $(\mathfrak{E}_{st}, \mathfrak{D}_{st})$, und deren Größe durch E' vorgegeben ist. Diese Vorherbestimmung rührt davon her, daß das Gesetz, nach welchem das erregende Feld auf den Molekülkomplex einwirkt, in (2) vorgeschrieben ist. Dabei kann die Erregung $\mathfrak{D}$ abnehmen, obgleich der Erreger $\mathfrak{E}$ zunimmt.

Ist $\varepsilon'' = 0$, dann und nur dann entartet nach (7) und (9) die Ellipse zu einem kleinen Strich. Der Körper ist unter den aufgedrückten Bedingungen an der Stelle $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ hysteresefrei, und ε' ist dann und nur dann das Verhältnis $\mathfrak{D}/\mathfrak{E} = \Delta\mathfrak{D}_0/\Delta\mathfrak{E}_0$, also z. B. in der Elektrik die differentielle Dielektrizitätskonstante und in der Magnetik die differentielle Permeabilität.

Ist $\varepsilon' = 0$, dann liegt die Ellipse in einer der beiden Hauptlagen. Der Phasenunterschied zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ ist gerade $\pi/2$, was bei Schwingungen auf molekulare Resonanz hindeutet.

Beide Beiwerte sind abhängig sowohl von der Frequenz als auch von der räumlichen Elliptizität der Kraft $\mathfrak{E}$; das verschulden die Einflüsse der Trägheit und der erregenden Kraft auf die inneren Hemmungen. Sie beeinflussen ferner den Ausdruck für die Energiedichte des Feldes.

Im Falle ε' und ε'' beide den Wert Null annehmen, ist der Körper nicht erregbar. Merkwürdige Folgerungen hieraus habe ich auf elektromagnetischem Gebiete gezogen[1]).

Das Vorhandensein von Hysterese verrät stets die Existenz innerer Bremskräfte. Diese verkleinern bei schwingender Erregung unter sonst gleichen Umständen die Amplitude der Erregung oder Verschiebung. Deshalb muß, nach (5) zu urteilen, gegenüber hystereseloser Schwingung ($\varepsilon'' = 0$) sich ε'^2 mehr verkleinert zeigen, als ε''^2 größer als Null ist.

In der Elastik, wo wir mit dem Widerstand gegen Gestaltänderungen ε_g und desgleichen gegen Volumänderungen ε_v zu rechnen haben, haben wir natürlich bei Hysterese vier Widerstandsbeiwerte, nämlich ε_g', ε_g'', ε_v', ε_v''. — Auf die Lichtbogen- bzw. Glimmlichthysterese gehen wir andernorts noch besonders ein.

Auf die Meßmethoden kann hier nicht eingegangen werden. Es sei aber kurz erwähnt, daß das Verhältnis μ''/μ' der magnetischen Beiwerte bei schwingender Erregung für nicht sehr hohe Frequenzen angenähert auch durch Messung des Leistungsfaktors $\cos\varphi$ in einem widerstandslosen und kapazitätsfreien Induktivitätskreis ermittelt werden kann, dessen Wechselfeld dem statischen Felde überlagert wird. Da nämlich bei elliptischer Hysterese die Erregung $\mathfrak{D}$ dem erregenden Felde $\mathfrak{M}$ um den Winkel $\operatorname{arctg} |\mu''/\mu'|$ nacheilt, so hat — falls man sicher ist, daß das magnetische Feld in Phase mit dem sinusförmigen Magnetisierungsstrom schwingt, was bei langen Wellen zutrifft — im Vektordiagramm die „induzierte EMK" eine Phasennacheilung $\pi - \varphi$ gegen diesen Strom. Es ist deshalb

$$\cos(\pi - \varphi) = \frac{\mu''/\mu'}{\sqrt{1 + \mu''^2/\mu'^2}}. \tag{11}$$

Mit Hilfe von (11) und (7) können wir auch μ' finden, allerdings nicht seine Vorzeichen. Bedenken wir, daß $|\mu'|\sqrt{1 + \mu''^2/\mu'^2} = \mathfrak{D}_{max}/\mathfrak{M}_{max}$, so erhalten wir

$$\cos\varphi = \frac{\eta_0}{\xi_0}\,\frac{H}{\pi\,\mathfrak{D}_{max}\cdot\mathfrak{M}_{max}}\cdot\mu'^2, \tag{12}$$

wenn H die Hystereseﬂäche in cm^2 ist. — Entsprechendes gilt für $\varepsilon''/\varepsilon'$ und ε' in einem reinen Kapazitätskreise.

Um wenigstens eine mögliche Größenordnung der Beiwerte bei schwingender Erregung kennenzulernen, greifen wir auf die auswert-

[1]) K. Uller, Die elektrische Energiedichte und der Wellenzustand im elektrisch erregungslosen Körper. Phys. ZS. **16**, 409, 1915.

baren Wechselstrommagnetisierungen in Eisen von M. Wien[1]) zurück. Es zeigen die Schleifen zwar noch die üblichen weiter unten zu besprechenden Abweichungen von der Ellipsenform, doch können wir noch davon absehen.

Wir wählen den Ring *WE* VI aus. Er bestand aus reinem, weichen Flußeisen, enthielt Kohlenstoff und hatte den geringen Durchmesser von 0,3 mm, um die Wirbelströme herabzudrücken. Bei einer Wechselstromfrequenz von $\nu = 520\,\mathrm{sec}^{-1}$ ergab sich, mit einer Zusammendrückung 1008 : 1 der Ordinaten gezeichnet, eine Hystereseschleife um den Punkt (0, 0), aus deren Orientierung ohne weiteres zu ersehen ist, daß μ' positiv ist. Was die Ausmessung anbelangt, so finden wir, von der genannten Abweichung absehend, $\mu' = +242$, $\mu'' = -628$ bei einem $\mathfrak{M}_{max} = 2{,}8$ Gauß um den Punkt ($\mathfrak{M}_0 = 0$, $\mathfrak{D}_0 = 0$). Zweifellos würden bei geringeren Maximalerregungen sowie anderen Frequenzen sich Orientierung und Form der Ellipsoide geändert haben. Baur und Rayleigh haben sogar innerhalb $\mathfrak{M}_{max} \simeq \pm 0{,}05$ Gauß für Eisen keine merkliche Hysterese gefunden, was im Nullpunkt der Erregungsebene $\mu'' \sim 0$ ergibt. Unsere Ermittelung zeigt, wie bei stark erregbaren Stoffen schon bei einiger Stärke des erregenden Feldes dieses die inneren Bremskräfte bedeutend beeinflußt.

In der Elastik sind mir nur bekannt die Versuche von E. Schmidt[2]), die kurz nach meiner anfangs erwähnten ersten Veröffentlichung herausgekommen sind. Er arbeitete mit 800 bis 1840 Schwingungen/Minute und erhielt ellipsoidische Schleifen. Die „Federung" ε' betrug $+0{,}17$ bzw. 0,10 mm/Tonne und die „Dämpfung" $\varepsilon'' = -0{,}04$ bzw. 0,03 mm/Tonne. Die Zahlen beziehen sich auf eine Weichkautschukplatte von 3,55 cm Dicke und 762 cm^2 Fläche unter einer statischen Belastung von 0,58 bzw. 4,47 $\mathrm{kg/cm}^2$.

Auch ein komplexes ν im Schwingungsgesetz (2) befriedigt die Antriebsgleichung (1). Wir bekommen eine abklingende Erregung, wenn in $\nu' + i\nu'' = \nu$ die Dämpfung ν'' positiv genommen wird. Dann beschreibt $\mathfrak{D}$ eine kleine Spirale, die in einem Punkte ($\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{D}_0$) in der Nachbarschaft von ($\mathfrak{E}_{st}$, $\mathfrak{D}_{st}$) endigt. Machen wir dagegen die Zusatzkraft $\mathfrak{E}$ groß, dann beschreibt der darstellende Punkt eine sehr verwickelte Kurve innerhalb der Grenzschleife und endigt in einem Punkte der

[1]) M. Wien, Magnetisierung durch Wechselstrom, Ann. d. Phys. **66**, 859, 1898.

[2]) Ernst Schmidt, Experimentelle Untersuchung von schwingungsdämpfenden Unterlagen für Maschinen. Diss. München; Gesundheits-Ingenieur 1923, Heft 6.

„idealen" Kurve, die von den Herren Steinhaus und Gumlich[1]) auf magnetischem Gebiete festgestellt worden ist, die aber nicht die Bedeutung haben kann, daß auf ihr der zweite Erregungsbeiwert nicht existiere.

Daß zyklische Hysterese eine Energiezerstreuung und eine Phasenverzögerung der Erregung anzeigt, ist bereits bekannt. Unbekannt dagegen ist, daß elliptische Hysterese sich aus der molekulartheoretisch begründbaren Antriebsgleichung (1) herleiten läßt in der Weise, wie es hier geschehen, daß für sie zwei selbständige, von Stoff, Erregungsart und statischem Felde abhängige Erregungsbeiwerte maßgebend sind, und wie sie bestimmt werden können, ferner daß der erste negativ ausfallen kann, daß, wenn der erste den Wert Null annimmt, bei schwingendem Felde Resonanz angezeigt wird, während wenn der zweite verschwindet, keine Energiezerstreuung statthat.

Natürlich sind beide Erregungsbeiwerte von Einfluß auf die Spannungen im Felde. Hierzu findet man die nächstliegenden Entwicklungen in einer anderen Arbeit[2]), die ich im Hinblick auf die Möglichkeit der Existenz beider Parameter, insbesondere in der Elektromagnetik, bereits veröffentlicht habe.

4. Kleine, willkürliche, statische Feldänderungen. In diesem anderen Extrem kann die Diagrammschleife nicht die harmonisch elliptische sein, selbst nicht für die kleinsten $\mathfrak{E}$- und $\mathfrak{D}$-Werte. Denn schon für sehr langsam verlaufende gesetzmäßige Zyklen ($\nu \sim 0$) wird die Beziehung zwischen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ nach Gleichung (1), § 3 schlechthin linear, welches auch die Eigenschaften des Mittels sein mögen. Geradlinigkeit aber und demzufolge Flächenlosigkeit ist, wo und wann Hysterese herrscht, unmöglich. Für dieses zweite Extrem stellen wir nun eine zweite Vermutung hin.

Überlegen wir, daß bei langsam veränderlichen, gesetzmäßigen Prozessen sowie bei willkürlichen, statischen die Kräfte im Spiel dieselben sind, daß aber im letzteren Falle mangels starker, wirksamer Beschleunigungen die Trägheitswirkungen ausfallen, so werden jetzt Kraftwirkungen — Reibungen und Verklemmungen — in den Vordergrund treten, die vorhin bei gesetzmäßigem und raschem Umlauf unterdrückt

---

[1]) W. Steinhaus und E. Gumlich, Experimentelle Untersuchungen zur Theorie des Ferromagnetismus. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 271 und 369, 1915.

[2]) K. Uller, Die Spannungen im elektromagnetischen Felde. Phys. ZS. **16**, 376, 1915.

waren, und die im Diagramm folgende Abwandlungen hervorrufen. Die Umkehrpunkte des Erregers und der Erregung sind zusammengerückt und bilden Ecken. Während dort durch Trägheitswirkungen ein konstanter Phasenunterschied zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ sich aufrecht erhält, kehren hier $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ in demselben Punkte um. Mangels Trägheitswirkungen haben wir ferner an diesen Stellen auch die stärksten Erregungsänderungen, statt allmählich dort und abgerundet, sind sie abrupt hier und spitz, haben wir ferner keine Stellen, wo die Erregung abnimmt, während der Erreger zunimmt, und umgekehrt. Im übrigen verursachen auch hier die Verklemmungen und Reibungen Hysterese, d. h. es gibt wiederum Gebiete, wo Erreger und Erregung entgegengesetzte Vorzeichen haben. Bei langsam verlaufenden, zyklischen und schließlich willkürlichen, statischen Feldänderungen ist es daher wohl verständlich, daß auch bei den kleinsten Maximalwerten der erregenden Kraft die antisymmetrische Lanzette, die wir bei größeren Maximalwerten sowohl bei gesetzmäßigen wie bei gesetzlosen Kraftänderungen beobachten, als Gestalt erhalten bleibt. Das Wesentliche dieser Lanzette nach Gestalt und Lage muß ebenfalls durch den Maximalwert der Kraft $\mathfrak{E}$ und zwei Körperparameter darstellbar sein, die wir wieder mit ε' und ε'' bezeichnen wollen; hinzu aber muß jetzt noch kommen der Maximalwert der Erregung $\mathfrak{D}$, weil ja jetzt willkürlich ist, in welchem Punkte der Schleife wir die Zusatzkraft $\mathfrak{E}$ umkehren.

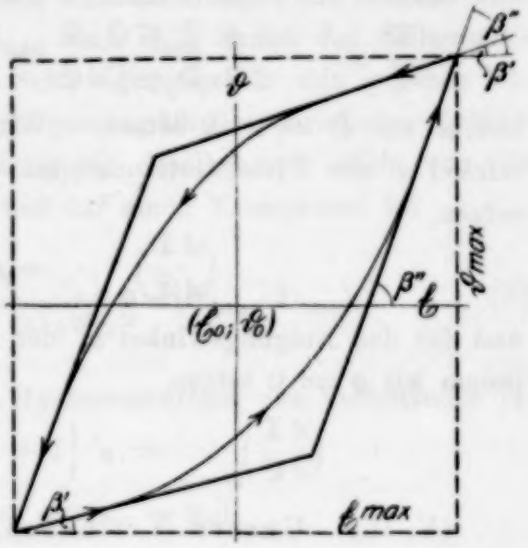


Fig. 3.

An Gestalt und Lage der Lanzette ist charakteristisch die Einordnung in ein Parallelogramm, das nach Gestalt und Lage durch die vier Spitzentangenten eindeutig bestimmt ist (siehe Fig. 3). Wenn nun bei kleinen Maximalwerten der erregenden Zusatzkraft Lanzette und Ellipse sich nach Form und Lage im wesentlichen nur dadurch unterscheiden, daß in ersterer die Trägheitswirkungen ausfallen, dann ist die Lanzette als ein durch graphische Deformation aus der Ellipse zu gewinnendes Gebilde aufzufassen, in welchem gewisse Grundzüge an Form und Lage der Ellipse erhalten sind.

Indem wir diese suchen, gehen wir aus von der Erkenntnis, daß das umschriebene Rechteck parallel den Koordinatenachsen, Form und Lage der Ellipse nur unvollständig bestimmt — es bleibt ihre Elliptizität unbestimmt, also auch die Hysterese. An Form und Lage der Ellipse ist aber charakteristisch die Einordnung in ein Parallelogramm (L_1 L_2 L_3 L_4), das von den vier Tangenten eindeutig gebildet wird, die man an die Ellipse in denjenigen Punkten L_1, L_2 legen kann, wo die zusätzliche Feldstärke $\mathfrak{E}$ ihren Mittelwert Null annimmt, bzw. in denjenigen Punkten L_3, L_4, wo die zusätzliche Verschiebung oder Erregung $\mathfrak{D}$ ihren Mittelwert Null annimmt (s. Fig. 1 und 2). Diese spezifischen Zuwüchse der Erregung ändern sich stark sowohl mit der Form als auch mit der Lage der Ellipse. Sie ergeben sich gemäß (4), § 3 aus dem Ausdruck

$$\frac{d\mathfrak{D}}{d\mathfrak{E}} = -\frac{2A.\mathfrak{E} + C.\mathfrak{D}}{2B.\mathfrak{D} + C.\mathfrak{E}} = \varepsilon' \left|1 + \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^2} \cdot \frac{1}{1 - \sigma/\varepsilon'}\right|, \tag{1}$$

indem wir $\mathfrak{D} = \sigma.\mathfrak{E}$ setzen. Wir finden hieraus für den Neigungswinkel α' der Mittelwertstangenten in L_1 und L_2, indem wir $\sigma = \infty$ setzen,

$$\left(\frac{d\mathfrak{D}}{d\mathfrak{E}}\right)_{\mathfrak{E}=0} = \varepsilon' = \frac{\eta_0}{\xi_0} \cdot \operatorname{tg}\alpha' \tag{2}$$

und für den Neigungswinkel α'' der Mittelwertstangenten in L_3 und L_4, indem wir $\sigma = 0$ setzen.

$$\left(\frac{d\mathfrak{D}}{d\mathfrak{E}}\right)_{\mathfrak{D}=0} = \varepsilon' \left|1 + \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^2}\right| = \frac{\eta_0}{\xi_0} \operatorname{tg}\alpha''. \tag{3}$$

(V. II.) Unsere Vermutung ist nun nach obiger Überlegung, daß die Abhängigkeit jeder dieser beiden, für Lanzette bzw. Ellipse charakteristischen Rauten von den beiden Körperparametern ε' und ε'' nach Gestalt und Lage die gleiche ist, daß also auch für Gestalt und Lage der Lanzette im Punkte $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ gilt

$$\frac{\eta_0}{\xi_0} \operatorname{tg}\beta' = \varepsilon', \tag{4}$$

$$\frac{\eta_0}{\xi_0} \operatorname{tg}\beta'' = \varepsilon' \left|1 + \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^2}\right|, \tag{5}$$

wenn β' und β'' die Neigungswinkel der Spitzentangenten gegen die Kraftachse bezeichnen (siehe Fig. 3.) Wir vollenden die Lanzette, indem wir je zwei gegenüberliegende Spitzentangenten durch eine Kurve ineinander überführen, wobei selbstverständlich bis zur Kenntnis intimer Gesetze eine gewisse Willkür bleibt. Nach unserer

gestützten Vermutung ist die so bis auf die beiden mittleren Schleifenteile gesetzmäßig erlangte lanzettförmige Schleife im wesentlichen nach Gestalt und Lage die Hystereseschleife bei kleinen gesetzlosen Kraftänderungen um den Punkt $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ herum. Natürlich sind die Erregungsbeiwerte ε' und ε'' bei willkürlichen Kraftänderungen nicht dieselben wie bei gesetzmäßigen Änderungen, denn bei der Ellipse werden sie von der Trägheit beeinflußt, direkt, aber auch indirekt dadurch, daß die Trägheit auch die inneren Reibungskräfte beeinflußt.

Die Lanzette entartet zu einem Strich, wenn $\varepsilon''/\varepsilon'$ den Wert Null annimmt. Die Hysterese wird bei der gesetzlosen Erregung nicht mehr von ε'' allein gemessen wie bei der gesetzmäßigen Erregung. Das hängt damit zusammen, daß bei willkürlichen Kraftänderungen die Schleife erst bestimmbar ist, wenn man neben $\mathfrak{E}_{max}$ auch $\mathfrak{D}_{max}$ kennt, das bei gesetzmäßiger Erregung schon durch das Schwingungsgesetz mit gegeben ist. Dementsprechend hätten wir bei den gesetzmäßig beschriebenen Zyklen des dritten Abschnittes die Gleichung (6) daselbst mit Hilfe von (5) auch schreiben können: Arbeitsaufwand für einen Kreisprozeß ist

$$\int_0^T \left(\mathfrak{E}\frac{d\mathfrak{D}}{dt}\right) dt = -\frac{\varepsilon''/|\varepsilon'|}{\sqrt{1+\varepsilon''^2/\varepsilon'^2}}\,\pi\,(\mathfrak{E}_{max}\cdot\mathfrak{D}_{max}), \qquad (6)$$

in welcher Form auch hier für den Hystereseverlust das Verhältnis $\varepsilon''/\varepsilon'$ maßgebend ist. Übrigens ist

$$\frac{\varepsilon''/\varepsilon'}{\sqrt{1+\varepsilon''^2/\varepsilon'^2}} = \cos(\varphi_e - \varphi_d),$$

wenn $\varphi_e - \varphi_d$ der Phasenunterschied zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ ist. Auch bei der Ellipse sind für die Schleife vier Größen maßgebend, nämlich ε', ε'', $\mathfrak{E}_{max}$ und das zwischen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ bestehende Schwingungsgesetz. Dementsprechend beherrschen auch bei der Lanzette vier Größen den Vorgang: ε', ε'', $\mathfrak{E}_{max}$ und $\mathfrak{D}_{max}$. Das Energiegesetz verlangt auch hier, daß ε'' negativ sei.

Natürlich sind die beiden unabhängigen Erregungsbeiwerte, gewonnen nach den Gleichungen (4) und (5) aus unendlich kleinen Kreisprozessen um $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ herum, auch jetzt wieder Funktionen des Feldes $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$, aber auch der Vorgeschichte, d. h. des Weges, der den darstellenden Punkt bis zur Stelle $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ geführt hat. Die zur Bestimmung der beiden Beiwerte vorzunehmenden Feldänderungen sind hinreichend klein, wenn Gestalt und Lage der Miniaturschleife von diesen Feldänderungen unabhängig sich erweisen. Ist ε' nahezu Null, dann ist $\beta' \sim 0$; $\beta'' \sim \pi/2$, d. h. die Lanzette hat fast die Form eines Rechtecks.

Solche bekommt man in der Tat unter besonderen Bedingungen, z. B. wenn man Nickel bei der Magnetisierung einem mechanischen Drucke aussetzt, oder wenn man Elektrolyteisen magnetisiert, das während seiner Bildung einem statischen Magnetfelde ausgesetzt war [Maurain 1901/2][1]). Neuerdings erzielte Forrer (1925) dieselbe Wirkung[2]) an stark gereckten Nickeldrähten, die um einen Zylinder mit kleinem Durchmesser gewickelt, dann wieder zurückgebogen waren. Auch Körper mit negativem ε' wird es bei gesetzloser Erregung ebenso gut geben, wie sie bei gesetzmäßiger Erregung festgestellt sind.

Aus der Fig. 3 ist $\mathfrak{D} = f(\mathfrak{E})$ entnehmbar. Man sieht, daß weder $\mathfrak{D} = \varepsilon' \mathfrak{E}$ noch $= \varepsilon'' \mathfrak{E}$ gilt, man hat vielmehr in den angenähert geradlinigen Teilen der Lanzette vor einem Umkehrpunkte

$$\mathfrak{D} \cong \varepsilon' \left\{1 + \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^2}\right\} \cdot \{\mathfrak{E} \mp \mathfrak{R}\} \tag{7'}$$

mit

$$\mathfrak{R} \cong \mathfrak{E}_{max} - \frac{\mathfrak{D}_{max}}{\varepsilon' \{1 + \varepsilon''^2/\varepsilon'^2\}},$$

und hinter einem Umkehrpunkte

$$\mathfrak{D} \cong \varepsilon' \mathfrak{E} \pm \mathfrak{R} \tag{7''}$$

mit $\mathfrak{R} \cong \mathfrak{D}_{max} - \varepsilon' \mathfrak{E}_{max}$; dabei ist angenähert $\mathfrak{R}$ die lokale Koerzitivkraft und $\mathfrak{R}$ die lokale Remanenz, um die in der Magnetik üblichen Bezeichnungen abgewandelt zu gebrauchen.

Bei stark erregbaren Körpern wie Eisen ist auch bei willkürlicher Erregung zu beachten, daß der statische oder stationäre Punkt ($\mathfrak{E}_{st}$, $\mathfrak{D}_{st}$) nicht mit dem Mittelpunkt ($\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{D}_0$) der Lanzette zusammenfällt.

Auch für diese willkürlichen Zyklen wollen wir nun ein Beispiel geben und zwar wieder aus dem Gebiete der Hysterese magnetischer Körper. Um einen Vergleich mit der elliptischen Hysterese ziehen zu können, wählen wir aus den oben erwähnten Versuchen von Herrn M. Wien dieselbe Weicheisenprobe *WE* VI und messen die wiedergegebene antisymmetrische Hystereselanzette um den Punkt (0, 0) für das gleiche $\mathfrak{M}_{max} = 2{,}8$ Gauß aus. Wir ziehen zu dem Zwecke durch die Spitzen die Tangenten an die Schleife und messen ihre Neigungen. Wir finden nach unserer Formel (4)

$$\mu' = 1008 \cdot \frac{1{,}7}{6{,}4} \cong +270;$$

[1]) Siehe Müller-Pouillet, Handbuch der Physik IV, 735, 740.
[2]) Forrer, C. R. **180**, 1394—1397, 1925; Phys. Ber. **6**, 1442, 1925.

ferner liefert (5)

$$1008 \cdot \frac{7{,}95}{22} \cong 3640 = \mu' \{1 + \mu''^2/\mu'^2\},$$

woraus sich mit vorstehendem Werte von μ' berechnet $\mu'' \cong -950$. Wie im dritten Abschnitt für elliptische Hysterese, so haben auch hier für lanzettförmige diese Werte nur Bedeutung als mittlere Werte für erregende Kräfte zwischen 0 und $\pm 2{,}8$ Gauß. Worauf es uns hier ankommt ist, zu zeigen, daß die Größenordnung der Erregungsbeiwerte in beiden Fällen die gleiche ist und daß ihr Unterschied ein Maß für die Einwirkung der Trägheit ausmacht.

Die beiden Erregungsbeiwerte denken wir uns für jeden Punkt der Erregungsebene durch kleine Kreisprozesse willkürlich-statischer Art ermittelt und angepflanzt. Das Feld der beiden Erregungsbeiwerte hat bei dielektrischer und magnetischer Polarisation sowie bei elastischen Verschiebungen eine eigentümliche Beschaffenheit. Von Null verschiedene Werte gibt es im allgemeinen nur innerhalb eines gewissen Gebietes mit dem Nullpunkt der Koordinatenachsen als Kern. Die Begrenzung bildet die maximale Hystereseschleife, deren antisymmetrische Hörner in das Gebiet der „Sättigung" hineinreichen, wo beide Erregungsbeiwerte sich dem Wertepaar (0, 0) nähern. Jenseits dieser Grenzschleife existiert überall eben dieses selbe Wertepaar. Innerhalb dieser Grenzschleife gibt es stets Schleifen infolge von Umkehrungen, mögen die Umkehrpunkte nahe bei einander oder einer im Gebiete der Sättigung liegen. Im Nullpunkt ist der zweite Beiwert sehr klein; es gibt Gebiete andererseits, wo er ein Maximum dem Betrage nach hat. Das Doppelfeld der Erregungsbeiwerte ist charakteristisch für jeden Körper. Er ist ferner die Grundvoraussetzung für das theoretische Studium der Erregung.

Eine andere Frage ist es, ob wir mit dem Doppelfelde der Erregungsbeiwerte, die ja zugleich Richtungsparameter sind, jede Erregungskurve bei gegebenen Umkehrpunkten vorausberechnen können, ganz genaue Ermittelung dieser Werte vorausgesetzt. Das dürfen wir nicht erwarten. Die Beiwerte sind zwar durch die erregende Kraft und den inneren Zustand bestimmt. Indessen liegt es in der Natur des Vorganges, daß sich in einem Molekülkomplex nicht immer wieder genau die dem Zustand und der erregenden Kraft entsprechenden Reibungskräfte einstellen. Wenn also der darstellende Punkt z. B. auf einer Neukurve abschwenkt und eine größere Schleife beschreibt, dann wird er unter einem anderen Winkel, als der Neukurve entspricht, wieder zum ersten Umkehrpunkt zurückkehren. Dennoch bleibt bestehen, daß dem

darstellenden Punkte überall nur zwei Richtungen zur Verfügung stehen. Die Bahnberechnungen werden also erst möglich sein, wenn wir die vollendete Theorie besitzen, die den gesamten inneren Vorgang erfaßt hat. Von dieser sind wir aber noch weit entfernt.

Noch viel schwieriger liegen die Dinge für die Theorie, wenn Trägheitswirkungen in Rechnung zu stellen sind, denn diese beeinflussen auch die Reibungskräfte.

5. Folgerungen. Durch die Untersuchung der einfachsten gesetzmäßigen und der einfachsten willkürlichen Zusatzerregung gelangen wir zur folgender allgemeinen Erkenntnis. An einer Erregungskurve $\mathfrak{D}_0$, welche der darstellende Punkt bei zunehmender Stärke der erregenden Kraft $\mathfrak{E}_0$ beschreibt, ist nicht zu ersehen, ob sie mit Hysterese behaftet ist oder nicht. Erst wenn man unter den gleichen Umständen den Versuch wiederholt, aber die erregende Kraft bei irgend einer Stärke ihre Richtung umkehren läßt, offenbart sich ihr Charakter. Ist die Kurve frei von Hysterese, dann kehrt der darstellende Punkt auf derselben Kurve zurück; ist sie hysteretisch, dann schlägt bei Umkehr des Erregers der Punkt in einem Knick bzw. bei Trägheitswirkungen in mehr oder weniger scharfer Krümmung eine neue Bahn ein. Wenn also hysteretische Eigenschaften vorhanden sind, gibt es in jedem erreichbaren Punkte der Erregungsebene zwei Richtungen. Daraus folgt, daß zwei unabhängige Richtungsparameter in jedem Punkte existieren müssen. Aus der Tatsache, daß nach nochmaliger Umkehr in einem benachbarten Punkt der Bahn der darstellende Punkt zum ersten unter einem vom zweiten Umkehrpunkt unabhängigen Winkel zurückkehrt und so eine geschlossene Schleife bildet, folgt, daß die genannten beiden Richtungen für kleine Schleifen unabhängig von der Vorgeschichte sind, und daß an jedem Punkte $(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{D}_0)$ ein Wertepaar angepflanzt ist, das eben diese Richtungen daselbst eindeutig bestimmt. Das charakteristische Merkmal der Hysterese: allerorts bei Umkehr Knick und Schleife zu bilden, ist für die bisherige Theorie unerklärlich. Zu suchen war eine Beziehung $F(\mathfrak{D}_0, \mathfrak{E}_0) = 0$. Um Anschluß an den einfachen und schwachen Erregungsvorgang in hystereselosen Körpern zu finden, wo $\mathfrak{D}_0 = \varepsilon \mathfrak{E}_0$ sich von selber darbot mit $\varepsilon = \text{const}$, setzte man verallgemeinernd $\mathfrak{D}_0 = f(\mathfrak{D}_0, \mathfrak{E}_0) . \mathfrak{E}_0$, wo bei Hysterese f erfahrungsgemäß eine mehrdeutige Funktion sein mußte. Mit diesem Ansatz hat man sich meines Erachtens den Weg zu den wahren Verhältnissen verbaut. Es ist vergebliches Mühen, die Hysterese durch eine einzige Funktion f zu erfassen. Schon bei der elliptischen Hysterese fanden

wir eine nicht lineare Gleichung zwischen den Zusatzfeldern $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$, nämlich $A\,\mathfrak{E}^2 + B\,.\,\mathfrak{D}^2 + C\,.\,\mathfrak{E}\,\mathfrak{D} = 1$. Was nützt es uns, wenn wir hieraus $f = \mathfrak{D}/\mathfrak{E}$ berechnen, indem wir schreiben $B\,.\,f^2 + C\,f = 1/\mathfrak{E}^2 - A$, und erfahren, daß f feldabhängig und zweideutig ist? Wir aber haben jetzt erkannt, daß neben dem elliptischen Kraftgesetz drei den Schleifenvorgang bestimmende Größen $A\,B\,C$ existieren, daß also neben $\mathfrak{E}_{max}$ und $\mathfrak{D}_{max}$ zwei selbständige Parameter ε' und ε'' angepflanzt sind, die beide zusammen flächenbildende und geschlossene Schleifen erzwingen. Feldabhängigkeit an sich bedingt keineswegs diese höchst eigentümlichen Wirkungen, die wir Hysterese nennen. — Daß bei größeren Schleifen der darstellende Punkt unter einem vom Wege abhängigen Winkel in den ersten Umkehrpunkt zurückkehrt, daß also die Vorgeschichte die Werte von ε' und ε'' mitbestimmt, bedeutet der Grundtatsache gegenüber nur eine Verwickelung, die am Schlusse des vorigen Abschnittes berührt wurde.

Andererseits erkennen wir nun auch die Unmöglichkeit, daß für einen hysteretischen Körper irgendwelche Kreisprozesse existieren, die hystereselos verlaufen. Denn solche Prozesse müßte es dann auch von Miniaturform geben. Mit den Eigenschaften des Körpers und mit den Bedingungen, denen er gerade unterworfen ist, sind aber auch die reibenden Kräfte in ihm gegeben, wie groß oder wie klein sie sein mögen. Sie können gewiß durch die erregenden Kräfte direkt oder indirekt beeinflußt werden, es ist aber unvorstellbar, daß sie verschwinden dadurch, daß die erregenden Kräfte bzw. Zusatzkräfte verschwinden. Die Existenz der Reibungskräfte ist von der Kleinheit des Prozesses also nicht abhängig. Immer wird somit auch eine Miniaturschleife eine kleine Fläche beranden derart, daß ihre Form und ihr Verhältnis zu dem umschriebenen Rechteck mit der Verkleinerung des Kreisprozesses einer Grenzform zustrebt bzw. einem Grenzwert, der von Null verschieden ist. Es ist nur eine Folgerung hieraus, daß demgemäß durch jeden Punkt der Erregungsebene im allgemeinen zwei Richtungen gehen. Das entspricht den Tatsachen. Das lehren auch unsere im Vorangegangenen aufgedeckten Gesetze, die diese Richtungen angeben, unabhängig von der Größe der erregenden Zusatzkraft. — Dagegen: Gäbe es hystereselose Miniaturprozesse, dann gälte auch der Satz: Verschwindende Zusatzerregung, verschwindende Reibung. Dann gäbe es als notwendige Folgerung hieraus in jedem Punkte der darstellenden Ebene eben nur eine Richtung. Dem widersprechen die Tatsachen.

Es lassen sich auch nicht hysteretische Vorgänge zerlegen in hysteretische und hysteresefreie. Die Zerlegung würde nämlich nichts weniger verlangen, als daß bei Einwirkung eines bestimmten erregenden Feldes auf ein System gebundener Teilchen die innere Kräftewirkung sich trennen ließe in eine solche ohne und eine solche mit den immer vorhandenen und immer wirksamen inneren Reibungskräften. Das aber ist unmöglich.

Auch die „ideale" Kurve, auf welche die Herren Steinhaus und Gumlich auf magnetischem Gebiete gestoßen sind, ist keine hysteresefreie Kurve. Man kann nicht auf ihr bei Kreisprozessen hin und her fahren. Bedeutungsvoll für eine tiefer eingedrungene Theorie ist aber der Befund, daß man bei einer festgehaltenen statischen Feldstärke durch Abklingenlassen eines starken übergelagerten Wechselfeldes auf denselben Punkt der idealen Kurve der Erregung stößt, gleichgültig, ob man von der Neukurve oder dem aufsteigenden oder dem absteigenden Ast der statischen Erregung ausgeht. Vergrößert oder verkleinert man dann aber die statische Feldstärke, so springt der darstellende Punkt von der idealen Kurve auf die statische Kurve zurück.

6. Die reversible, magnetische Permeabilität von Gans. Die vergeblichen Mühen der Physiker, aus den befahrenen Schleifen durch Bildung des Differentialquotienten Grundlagen und Differentialgesetze für die Theorie der Erregung zu gewinnen, haben auf magnetischem Gebiete R. Gans[1]) zu dem Gedanken geführt, sehr kleine Kreisprozesse auf Gesetzmäßigkeiten hin zu untersuchen. In der Tat ist das der einzige Weg, der allgemein zu Erfolgen führen wird, wenn man nur erst einmal sich zu der grundlegenden Erkenntnis durchgerungen hat, daß es sich bei jeder Hysterese allgemein und prinzipiell um ein zweiparametrisches Problem handelt, und wenn man sodann die Grundgedanken verfolgt, die in den vorangehenden Abschnitten dargelegt worden sind. Wahrer Einsicht und Anerkennung steht aber vorerst noch die allgemein verbreitete, durch die Beobachtung scheinbar gestützte, theoretische Ansicht im Wege, daß Hystereseschleifen mit abnehmender Größe abnehmend hysteretisch würden, weil sie zunehmend reversibel würden, daß sie also zu kleinen Strichen entarten müßten, wenn man den Kreisprozeß unendlich klein nehmen würde. Bekräftigt, ja bewiesen sieht man diese Auffassung in den Beobachtungen, in denen man Striche sieht.

---

[1]) R. Gans, Zur Theorie des Ferromagnetismus, Ann. d. Phys. **22**, 481, 1907; **27**, 1, 1908; **29**, 301, 1909; **33**, 1065, 1910.

Dem obigen Gedanken folgend, beschreibt Gans um jeden bei der Befahrung erreichten Punkt mit der Magnetisierung einen kleinen Kreisprozeß, findet, daß dabei die Erregung eine Art antisymmetrische Miniaturschleife um den Punkt beschreibt, die ich Lanzette nenne, und zeigt, daß, wenn der Maximalwert der Feldänderung klein genug ist, die ballistischen Ausschläge einen geraden Strich ergeben. Diese Feststellung bestätigt ihm, daß dieser Vorgang im thermodynamischen Sinne reversibel, also hysteresefrei ist. Die Strichneigung gegen die Kraftachse bestimmt ihm einen neuen Parameter, den er die reversible Permeabilität μ_r nennt. Mit der Auffindung der reversiblen Prozesse, die zugleich auch hysteresefrei sein sollen, und mit dem eigens ihnen zugeordneten Parameter μ_r glaubt er, daß man nunmehr auch in die Natur der irreversiblen Prozesse, der Hysterese, bei der Erregung eindringen könne.

Dieser Gedankengang entspricht der erwähnten, allgemein geteilten Auffassung, die wir im IV. Bande des Handbuches der Elektrizität und des Magnetismus von Graetz (1915, S. 349) so ausgesprochen finden: „Die Hysterese stellt nach alledem eine Zerstreuung von Energie dar, mit anderen Worten, sie charakterisiert die zyklische Magnetisierung als einen irreversiblen Vorgang. Daraus würde nun folgen, daß, wenn man das Verfahren reversibel gestaltet, auch die Hysterese fortfallen müßte." Wir tun die Gegenfrage: Ist es denn überhaupt möglich, den Erregungsvorgang stets reversibel und hysteresefrei zu gestalten? Wenn wir den Maximalwert der erregenden Kraft immer kleiner nehmen, wird auch die Miniaturschleife immer kleiner und damit auch die Hysteresewärme. Zweifellos nähern wir uns immer mehr einem zwar unendlich kleinen, aber reversiblen Kreisprozeß. Nun aber darf daraus keineswegs, wie heute geschieht, gefolgert werden, daß dieser, weil reversibel, notwendig auch ein hysteresefreier Prozeß sein müsse. Daß er in Wahrheit auch dann hysteretisch bleibt, ist aus der Natur der Hysterese als Wirkung von Reibungskräften, deren Existenz nicht von der Kleinheit der Prozesse abhängt, am Schlusse des 5. Abschnittes bewiesen worden. Dasselbe besagen unsere Formeln. Sonach kann in einem hysteretischen Körper nie die Hysterese durch einen besonderen Kreisprozeß zum Fortfallen gebracht werden, wie es die oben zitierte Ansicht meint. Es ist zwar möglich, einen hysteretischen Prozeß reversibel zu machen, aber es ist unmöglich, durch Reversibilität sich von der Hysterese zu befreien. Thermodynamische Reversibilität und Hysteresefreiheit entsprechen sich nicht. Die Bezeichnung

reversible Permeabilität trifft also nicht das Wesen des Vorganges. Wenn man die umkehrende Permeabilität reversibel nennen will, weil sie aus einem reversiblen Prozeß gewonnen ist, dann muß man folgerecht auch die fortschreitende Permeabilität reversibel nennen. Die erstere hat vor der zweiten nichts voraus. Beide sind an kleinen Schleifen methodisch auf gleiche Weise meßbar.

Die Miniaturschleife ist stets auch eine Hystereseschleife und kann somit nicht zur Grenze einen Strich haben. Ein Strich würde notwendig bedeuten, daß Verklemmungen und Reibungen unter dem obwaltenden Zustand des Körpers nicht vorhanden wären. Im 5. Abschnitt haben wir dafür noch einen anderen Beweis erbracht, der sich auf der Tatsache aufbaut, daß es in jedem Punkte der darstellenden Ebene zwei bestimmte Fortschreitungen gibt. Und was die Beobachtungen angeht, so täuschen sie uns um so mehr einen Strich vor, je kleiner wir ihn wählen. Herr Gans, der in seinen älteren Arbeiten mit Feldänderungen von 0,02 bis 0,04 Gauß operierte, fand, daß der Strich ein wenig gekrümmt ist, und zwar so, daß die konkave Seite der Neukurve zugewendet ist. Andere Experimenter, die Hrn. Kaufmann, Würschmidt sowie Steinhaus und Gumlich, vertreten die Ansicht, daß es sich in Wahrheit um mehr oder weniger kleine Schlingen handele. Demgegenüber und in Erwiderung auf meine gegenteilige Behauptung in den eingangs angeführten Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft hat Gans an den eingangs erwähnten Orten nochmals den Strichcharakter der kleinen Kreisprozesse betont. Dazu bemerkt Gumlich als Referent dieses Einspruchs in den Physikalischen Berichten (**6**, 539, 1925): „Jedoch stützt sich der Gegenbeweis des Verfassers (Gans) nur auf die Tatsache anscheinender Gleichheit sehr kleiner Galvanometerausschläge (bei gleicher erregender Zusatzkraft) und ist daher nach Ansicht des Referenten kaum vollständig ausreichend". In der Tat: daß Hin- und Rückweg identisch sein sollen, würde uns vor ein physikalisches Rätsel stellen, denn es würde besagen, daß lediglich durch Verkleinerung von Kreisprozessen Reibungskräfte zum Verschwinden gebracht werden könnten.

Es ist klar, daß die Bestimmung der Schleifenfläche und gar der beiden Spitzentangenten praktisch um so ungenauer ausfällt, als wir die Feldänderungen verkleinern; für deren Grenze Null ist er faktisch unmöglich. Die Neigung, durch Verkleinerungen der Feldänderungen — Kaufmann ist neuerdings bis auf $^1/_{1000}$ Gauß herabgegangen — die Methode zu verfeinern, bewegt sich also nach der falschen Richtung. Man muß

mäßig kleine, aber deutliche Lanzetten beschreiben, aus ihnen die Winkel β' und β'' entnehmen und daraus nach unseren Formeln (4) und (5), § 4, die μ' und μ'' für jede Schleife berechnen. Trägt man die Werte für eine Reihe kleinerer Lanzetten auf, dann sind aus den so erhaltenen Kurven die Grenzwerte für unendlich kleine Feldänderungen graphisch zu extrapolieren.

Die μ_r-Werte von Gans liegen offenbar zwischen unseren μ'- und $\mu'\{1 + \mu''^2/\mu'^2\}$-Werten, wobei aber noch zu berücksichtigen ist, daß unsere Werte μ' und μ'' sich auf den Mittelpunkt ($\mathfrak{M}_0$, $\mathfrak{T}_0$) der Miniaturlanzette beziehen, während bei Gans μ_r für den Umkehrpunkt definiert ist; man beachte, daß man es bei Eisen mit einer starken und stark veränderlichen Erregfähigkeit zu tun hat.

Gießen, im Mai 1926.

Über das Funkenspektrum des Kaliums[1]).

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1926.)

Das Kaliumfunkenspektrum, erzeugt mit der elektrodenlosen Entladung, wurde in dem Gebiet λ 8000 bis 2300 aufgenommen (Gitter) und ausgemessen. Eine Anzahl Linien sind in ein Niveauschema, wie beim Neon, eingeordnet worden. Ein zehnfacher *P*-Term ist gefunden worden. Die *P*-Terme tragen dieselben inneren Quantenzahlen wie die *P*-Terme des Neons und die *P*-Differenzen befolgen dasselbe Gesetz.

1. **Allgemeines.** Gemäß dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatz[2]) soll das Funkenspektrum des Kaliums eine ähnliche Struktur zeigen wie das Bogenspektrum eines Edelgases und speziell dem Argonbogenspektrum entsprechen.

Von den Bogenspektren der Edelgase sind nur die Spektren von He I und Ne I in Serien eingeordnet worden. Das Neonspektrum ist eines der am besten bekannten Spektren und enthält nach der Paschenschen Analyse[3]) 12 Termfolgen von der ersten Nebenserie, 4 Termfolgen von der zweiten Nebenserie und 10 von Hauptserien. Landé[4]) hat jeder Termfolge eine innere Quantenzahl zugeordnet. Die neueren Arbeiten von Hertz[5]), Meissner[6]), Lyman und Saunders[7]), Dorgelo[8]), Goudsmit[9]) und Jordan[10]) haben unsere Kenntnis des Neonspektrums erweitert.

---

[1]) Der Inhalt dieser Mitteilung wurde in teilweise ausführlicherer Fassung am 26. Februar 1926 in der Sitzung der Kon. Ak. v. Wetenschappen Amsterdam von Prof. P. Zeeman vorgelegt. Vorläufige Mitteilung: T. L. de Bruin und P. Zeeman, Nature, January 1925. In dieser Mitteilung ist die Existenz eines fünffachen Terms angegeben worden, wogegen sich später gezeigt hat, daß die Linien zu einem in Wirklichkeit zehnfachen Term gehörten. Dahmen hat zwei davon unabhängig gefunden (ZS. f. Phys. **35**, 528, 1926).

[2]) Sommerfeld und Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 240, 1919.

[3]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.

[4]) A. Landé, Phys. ZS. **15**, 417, 1921.

[5]) G. Hertz, Physica **5**, 189, 1925; ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925.

[6]) Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

[7]) Lyman und Saunders, Phys. Rev. **25**, 886, 1925.

[8]) H. B. Dorgelo, Physica, Lorentznummer, Dezember 1925; ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925.

[9]) S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 111, 1925.

[10]) Jordan, ebenda **31**, 877, 1925.

Das Argonbogenspektrum ist noch nicht in Serien eingeordnet worden. Doch sind die konstanten Differenzen:

846,2, 803,1 und 606,6

bekannt[1]).

Die von Nissen[2]) angegebenen Serien sind vielleicht zweifelhaft. Das Spektrum soll ähnliche Struktur haben wie das Neonspektrum und man kann jetzt als gesichert annehmen, daß das von Hertz[3]) und Lyman und Saunders[4]) im ultravioletten Gebiet beobachtete Liniendublett ($\lambda\lambda$ 1048,3 und 1066,7) die Kombinationen $1P - 1S_2$ und $1P - 1S_4$ sind.

Die Alkalifunkenspektren sind auch nicht in Serien eingeordnet worden. Nur bei Li II[5]) hat man Serienbeziehungen gefunden. Die von Nissen[6]) angegebenen Serien des K II-Spektrums sind unsicher. Bei Rubidium[7]) und Cäsium[8]) wurde ein System konstanter Schwingungszahldifferenzen nachgewiesen.

2. Die experimentellen Daten. Das Funkenspektrum des Kaliums ist von mehreren Beobachtern nach verschiedenen Methoden untersucht worden[9]). Viele Messungen sind aber nicht genügend für das Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten. Dahmen hat das Gebiet λ 7000 — 3400 mit großer Dispersion gemessen. Es muß bemerkt werden, daß verschiedene Linien, von Dahmen beobachtet, nicht bei anderen Autoren vorkommen.

---

[1]) Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 338, 1897; Paulson, Phys. ZS. **15**, 831, 1914; Meggers, Sc. Papers Bur. of. Stand. S. 404, 1918.

[2]) Nissen, Phys. ZS. **51**, 95, 1915.

[3]) Hertz, Mitteilung. Nat. Ver. Amsterdam.

[4]) Lyman und Saunders, Nature **116**, 358, 1925.

[5]) H. Schuler, Naturw. **12**, 579, 1924; Ann. d. Phys. **76**, 293, 1925; M. Morand, C. R. **178**, 1528, 1701, 1897, 1925; S. Werner, Nature **115**, 91, 1925; Sugiura, Journ. de phys., Oct. 1925, S. 323.

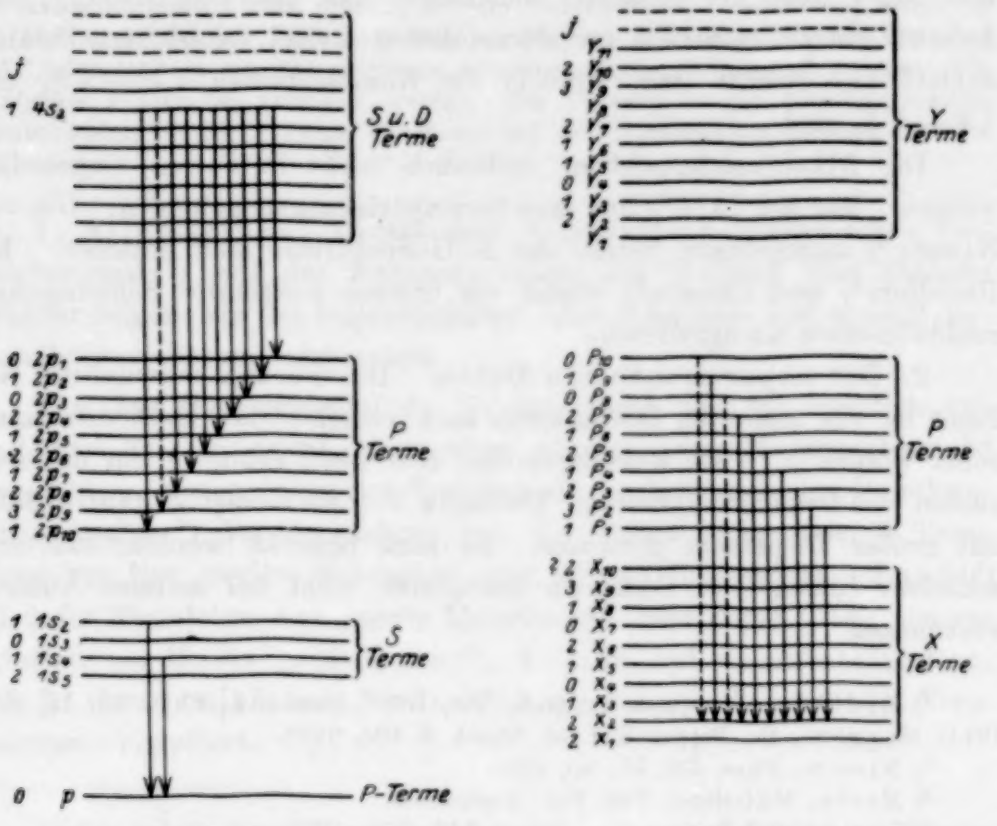
[6]) K. A. Nissen, Astrophys. Journ. **57**, 185, 1923.

[7]) Reinheimer, Ann. d. Phys. **71**, 162, 1923.

[8]) Sommer, ebenda **75**, 163, 1924.

[9]) Eder und Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61**, 347, 1894; Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 321, 1907; **12**, 246, 1914; Schillinger, Wien. Sitzber. **118** [2a], 605, 1909; Nelthorpe, Astrophys. Journ. **41**, 16, 1915; McLennan, Proc. Roy. Soc. London **100**, 182, 1921; Foote, Meggers und Mohler, Astrophys. Journ. **55**, 145, 1922; Zeeman und Dik, Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1922, 1923; Ann. d. Phys. **71**, 162, 1923; Robertson, Phys. Rev. **19**, 470, 1922; Dahmen, ZS. f. Phys. **29**, 264, 1924; Shaver, Trans. Roy. Soc. Canada, Section III, 1924; Bowen und Millikan, Phys. Rev. **23**, 1, 1925; Mohler, Sc. Papers. Bur. of Stand. Nr. 505, 1925; Kimura und Nakamura, Sc. Papers. Inst. Phys. Res. Tokyo, Nr. 30, 1925; L. A. Ramdas, Nature **115**, 533, 1925.

3. Experimentelles. Zeeman und Dik haben die elektrodenlose Entladung zur Erzeugung des Spektrums benutzt, und auch hier ist diese Methode angewendet worden. Kaliumdampf wurde in einer evakuierten Pyrexglaskugel mit einer Röhre mit Quarzfenster in einem hochfrequenten elektrischen Wechselfeld zum Leuchten gebracht. Die zu den Messungen benutzten Aufnahmen wurden mit einem Gitter (Rowland-



Neon I. Kalium II.

Fig. 1.

Aufstellung) gemacht[1]). (Gitter: 8×5 cm, gesamte Linienzahl 51 949, Krümmungsradius 1,98 m, Dispersion in der ersten Ordnung $\pm 8{,}7$ Å/mm.) Das Spektrum wurde gegen Eisen gemessen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}03$ Å. Als Verunreinigung fand ich die D-Linien von Na und die Linien H_α und H_β. Eine Aufnahme zeigt das Spektrum des O II. Die Farbe der Entladung ist blauviolett. Es sei noch bemerkt, daß auch eine andere Entladung hervorgebracht werden konnte[2]).

[1]) In dieser vorliegenden Mitteilung sind nur die Messungen der eingeordneten Linien mitgeteilt.

[2]) T. L. de Bruin, Een groen gele ontlading in Kaliumdamp. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Februar 1926.

Verschiedene schwache Linien und einig starke von Dahmen beobachtete Linien fand ich nicht. Diese Linien koinzidieren in verschiedenen Fällen mit Linien des Funkenspektrums des Argons [blaues Spektrum][1]).

4. Struktur des Spektrums. Im Neonspektrum haben die zehn $2P$-Terme die Differenzen: 1932,3, 121,0, 58,9, 86,4, 456,2, 194,3, 297,4, 167,2, 1399,2. Diese neun Differenzen treten auf in den (PS)- und (PD)-Kombinationen und bilden Gruppen von 10 Linien mit den obengenannten konstanten Differenzen. Das Fehlen von Linien in diesen Gruppen wurde durch das Auswahlprinzip der inneren Quantenzahlen erklärt.

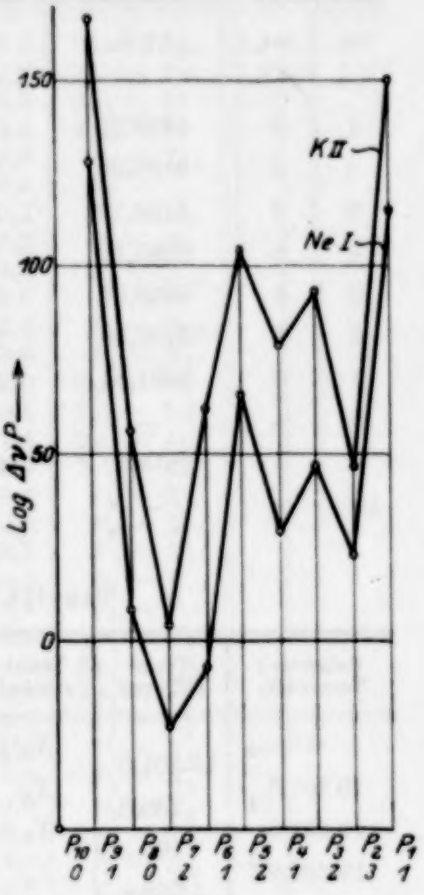


Fig. 2.

Es ist nun gelungen, eine große Anzahl Linien des K II-Spektrums in solche Gruppen von 10 Linien einzuordnen. Die konstanten Differenzen sind: 3180,1, 297,5, 845,5[2]), 623,3, 1089,1, 418,0, 110,4, 362,8, 4641,3. Beispiel s. Tabelle 1. Diese Gruppe ist in das Niveauschema eingezeichnet und enthält einige sehr starke Linien des Spektrums. Das folgende Niveauschema (Fig. 1) ist aufgestellt worden. Die P-Terme tragen dieselben Quantenzahlen wie die P-Terme beim Neon[3]). Die Vergrößerungszahlen der P-Differenzen beim K II und Ne I schwanken zwischen den Werten 2 bis 3 (Fig. 2)[4]). Die gefundenen P-Terme sind wahrscheinlich nicht die tiefste P-Gruppe. Es wird vielleicht möglich sein, aus den inneren Quantenzahlen zu bestimmen, welche von den X- und Y-Termen

---

[1]) Diese Linien sind angegeben worden in der Mitteilung T. L. de Bruin, The Spectrum of ionised Potassium. Proc. Roy. Soc. Amsterdam, Februar 1926, dort sind auch einige Reproduktionen aufgenommen.

[2]) Die Differenz $\pm$ 846 ist schon von Zeeman und Dik, l. c., gefunden worden.

[3]) Was die Zuordnung der inneren Quantenzahlen betrifft, verdanke ich Herrn S. Goudsmit einige wichtige Bemerkungen.

[4]) Es muß bemerkt werden, daß die Symbole $P_{10, 9, \ldots 1}$ gemeinsame Symbole sind für die K II, P_i-Terme und die Ne I, $2p_i$-Terme: $p_{1, 2, \ldots 10}$.

S- und D-Terme sind. Der Landésche „Schwerpunktsatz“ liefert eine obere Grenze für das $M_{II}M_{III}$-Röntgendublett beim KII n. l. 3400.

Tabelle 1.

Nr.	Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination	$\Delta\nu$	ΔJ
1	9	4829,23	20 701,4	$P_1 - X_2$	3179,7	+1
2	8	4186,24	23 881,1	$P_2 - X_2$	297,5	−1
3	7	4134,72	24 178,6	$P_3 - X_2$	845,5	0
4	6	3995,10	25 024,1	$P_4 - X_2$	623,3	+1
5	8	3897,92	25 647,4	$P_5 - X_2$	1089,2	0
6	5	3739,13	26 736,6	$P_6 - X_2$	418,0	+1
7	6	3681,54	27 154,6	$P_7 - X_2$	110,4	0
8	—	—	—	—	362,8	+2
9	6	3618,49	27 627,8	$P_9 - X_2$	4641,3	+1
10	—	—	—	—		+2

Tabelle 2 (Termwert-Tabelle).

Relativer Termwert	Termdifferenz	Termsymbol	J	Relativer Termwert	Termdifferenz	Termsymbol	J
0		X_1[1])	2	45 656,3	110,3	P_7	2
18 501,6	18 501,6	X_2	2	45 766,6	362,8	P_8	0
19 231,6	730,0	X_3	1	46 129,4	4 641,3	P_9	1
19 430,9	199,3	X_4	0	50 770,7		P_{10}	0
20 490,7	1 059,8	X_5	1	68 409,6	160,5	Y_1[1])	—
20 926,9	436,2	X_6	2	68 570,1	417,4	Y_2	2
21 144,1	217,2	X_7	0	68 987,5	1 734,1	Y_3	1
22 456,1	1 312,0	X_8	1	70 721,6	291,8	Y_4	0
26 830,0	4 373,9	X_9	3	71 013,4	386,1	Y_5	1
27 521,4	691,4	X_{10}	2 ?	71 399,5	450,9	Y_6	1
39 203,0		P_1	1	71 850,4	1 210,5	Y_7	2
42 383,1	3 180,1	P_2	3	73 060,9	660,1	Y_8	—
42 680,2	297,1	P_3	2	73 721,0	1 469,8	Y_9	3
43 525,7	845,5	P_4	1	75 190,8	3 927,9	Y_{10}	2
44 149,0	623,3	P_5	2	76 118,7		Y_{11}	—
45 238,3	1 089,3	P_6	1				
	418,0						

[1]) Fraglich.

Tabelle 3.

Int.	λ Z. D.	Int.	λ I. Å D.	Int.	λ I. Å d. B.	ν_{vac}	Termkombination	F. M. M.	Bemerkungen
				3	7699,0	12 985,1	$1s - 2p_2$	3,5	
				3	7664,9	13 042,8	$1s - 2p_1$	3,5	
				2	6939,5	14 406,3	$2p_1 - 3s$		
				2	6911,8	14 464,1	$2p_2 - 3s$		
1	± 6594			2	6595,00	15 158,8	$P_3 - X_{10}$		
2	± 6562			8	6562,83	15 233,0	$H\alpha$		
1	6427,9	1	6427,690	5	6427,96	15 552,7	$P_2 - X_9$		
8	6307,2	2	6307,240	7	6307,29	15 850,2	$P_3 - X_9$		
5	6246,5	1	6246,465	6	6246,59	16 004,3	$P_4 - X_{10}$		
15	6120,2	2	6120,219	8	6120,27	16 334,6	[1]		
				1	6012,41	16 627,6	$P_5 - X_{10}$		
				2	5969,64	16 746,8	$P_1 - X_8$		
				2	5831,99	17 142,0	$2p_1 - 5d$		
				1	5812,30	17 200,1	$2p_2 - 5d$		
		5	5801,75	2	5801,75	17 231,4	$2p_1 - 4s$		
				2	5782,44	17 288,9	$2p_2 - 4s$		
1	± 5772			4	5772,32	17 319,3	$P_5 - X_9$		
		1	5642,674	5	5642,73	17 716,9	$P_6 - X_{10}$		
1	± 5536			3	5536,01	18 058,5	$P_1 - X_7$		
				2	5512,69	18 134,9	$P_7 - X_{10}$		
				2	5488,06	18 216,4	$Y_3 - P_{10}$		
4	5469	2	5470,065	6	5470,13	18 276,2	$P_1 - X_6$		
		3	5359,684	1	5359,70	18 652,5	$2p_1 - 6d$	6	
				1	5339,91	18 724,9	$2p_1 - 5s$	6	
3	5314	1	5310,208	5	5310,24	18 826,3	$P_7 - X_9$		
8	6056,0	1	5056,182	7	5056,27	19 771,9	$P_1 - X_4$	40	
				1	5017,34	19 925,5	$P_2 - X_8$		?
15	5005,5	4	5005,586	8	5005,60	19 972,0	$P_1 - X_3$	40	
				1	4964,72	20 136,1	$2p_1 - 8d$	6	
5	4943,2			6	4943,24	20 224,0	$P_3 - X_8$	40	
				3	4938,75	20 242,2	$Y_5 - P_{10}$		
				4	4861,35	20 564,7	$H\beta$		
30	4829,2	2	4829,212	9	4829,23	20 701,4	$P_1 - X_2$	20	
3	4744			4	4744,92	21 069,2	$P_4 - X_8$		
15	4659,8	1	4659,317	5	4659,38	21 456,2	$P_2 - X_6$	40	
30	4608,5	5	4608,425	8	4608,45	21 693,2	$P_5 - X_8$	25	
10	4596,0	2	4595,613	5	4595,65	21 753,6	$P_3 - X_6$		
30	4505,6	4	4505,340	6	4505,33	22 189,7	$P_3 - X_5$	20	
20	4467,5	3	4466,658	5	4466,65	22 381,8	$P_4 - X_7$	40	
9	4455,5			2	4455,00	22 440,4	$Y_2 - P_9$		
10	4423,6	1	4423,716	3	4423,73	22 599,0	$P_4 - X_6$	40	
30	4388,3	3	4388,129	7	4388,16	22 782,2	$P_6 - X_8$	16	
		1	4383,780	0	4383,80	22 804,8	$Y_2 - P_8$		?
		1	4374,870			22 851,4	$Y_3 - P_9$		?
10	4365,1	2	4362,865	3	4362,96	22 913,8	$Y_2 - P_7$		
30	4339,9	3	4339,977	5	4340,03	23 034,9	$P_4 - X_5$		
				2	4317,85	23 153,2	$P_2 - X_3$		?
30	4309,5	4	4309,076	7	4309,10	23 200,2	$P_7 - X_8$	16	
		1	4305,265			23 220,9	$Y_3 - P_8$		
30	4305,0	3	4304,937	7	4305,00	23 222,3	$P_5 - X_6$	16	
9	4288,6	1	4288,651	4	4288,70	23 310,5	$P_8 - X_8$		
8	4285,1	1	4284,853	3	4284,89	23 331,2	$Y_3 - P_7$		Auch: $Y_2 - P_6$

[1]) Von einigen starken Linien ist die Termkombination noch unsicher und nicht angegeben.

Int.	λ Z. D.	Int.	λ I. Å D.	Int.	λ I. Å d. B.	ν_{vac}	Termkombination	F. M. M.	Bemerkungen
30	4263,5	7	4263,312	7	4263,40	23 448,8	$P_3 - X_3$	16	
30	4225,7	5	4225,605	7	4225,67	23 658,2	$P_5 - X_5$	16	
30	4223,2	5	4222,975	7	4222,97	23 673,3	$P_9 - X_8$	16	
9	4208,9	1	4209,498	4	4209,49	23 749,1	$Y_3 - P_6$	20	
30	4186,2	9	4186,226	8	4186,24	23 881,1	$P_3 - X_2$	16	
30	4149,1	5	4149,171	7	4149,19	24 094,3	$P_6 - X_7$	16	
30	4134,7	6	4134,721	7	4134,72	24 178,6	$P_3 - X_2$	16	
30	4115,1	3	4114,952	6	4114,99	24 294,6	$P_4 - X_3$	16	
		1	4112,071	4	4112,14	24 311,4	$P_6 - X_6$		
15	4093,5	1	4093,697	5	4093,69	24 420,9	$Y_2 - P_5$		
10	4065,2	1	4065,209	4	4065,23	24 591,9	$Y_4 - P_9$		
		10	4047,272	2	4047,24	24 701,2	$1s - 3p_2$	6	
		10	4044,174	2	4044,17	24 720,0	$1s - 3p_1$	6	
15	4042,5	12	4042,594	6	4042,59	24 729,6	$P_7 - X_6$		
10	4039,9	1	4039,692	4	4039,69	24 747,4	$P_6 - X_5$		
10	4024,9	1	4024,920	4	4024,88	24 838,3	$Y_3 - P_5$	40	
9	4018,9	1	4017,509	4	4017,52	24 884,0	$Y_5 - P_9$		
10	4012,2	1	4012,014	5	4012,10	24 917,6	$P_5 - X_3$	40	
15	4001,1	5	4001,200	7	4001,24	24 985,2	$P_9 - X_7$	16	
10	3995,0	3	3995,321	6	3995,10	25 023,6	$P_4 - X_2$	25	
8	3992,0	1	3991,775	4	3981,80	25 044,3	$Y_2 - P_4$		
15	3972,8	3	3992,551	6	3972,58	25 165,4	$P_7 - X_5$	25	
15	3966,7	3	3966,687	6	3966,72	25 202,6	$P_9 - X_6$	20	
		2	3959,777	3	3959,84	25 246,4	$Y_5 - P_8$		
		3	3956,099	3	3956,10	55 270,3	$Y_6 - P_9$		
15	3955,5	6	3955,207	6	3955,21	25 276,0	$P_8 - X_5$	20	
10	3943,3	4	3942,505	6	3942,53	25 357,2	$Y_5 - P_7$	20	
9	3934,6	1	3934,304	5	3934,46	25 410,0			
9	3927,3	1	3926,338	5	3926,36	25 461,7	$Y_3 - P_4$		
9	3923,8	1	3923,053	5	3923,00	25 483,5	$Y_4 - P_6$	20	
				3	3900,11	25 633,0	$Y_6 - P_8$		
		2	3899,242	3	3899,28	25 638,5	$P_9 - X_5$		
15	3898,0	8	3897,870	8	3897,92	25 647,4	$P_5 - X_2$	16	
3	3887,2	1	3886,702	2	3886,84	25 720,3	$Y_7 - P_9$		
5	3884,5	1	3883,358	3	3883,42	25 743,4	$Y_6 - P_7$		
8	6879,2			4	3878,62	25 775,0	$Y_5 - P_6$	40	
10	3874,5	1	3873,747	5	3873,74	25 807,5	$P_6 - X_4$	25	
10	3861,9	1	3861,412	3	3861,41	25 889,9	$Y_2 - P_3$	20	
3	3844,8			1	3844,02	26 007,0	$P_6 - X_3$		
				3	3821,30	26 161,8	$Y_6 - P_6$		
15	3818,6	3	3817,541	7	3817,50	26 187,4	$Y_2 - P_2$	16	
		1	3816,549	6	3816,56	26 194,2	$Y_7 - P_7$		
15	3800,8	2	3800,141	6	3800,14	26 307,3	$Y_3 - P_3$	20	
15	3783,2	1	3783,192	6	3783,19	26 425,2	$P_7 - X_3$	16	
15	3767,1	4	3767,372	6	3767,36	26 536,2	$P_8 - X_3$	20	
6	3756,0	1	3756,635	3	3756,62	26 612,0	$Y_7 - P_6$		
9	3745,2	3	3744,404	5	3744,42	26 698,9	$P_9 - X_4$	25	
9	3739,2	2	3739,125	5	3739,13	26 736,6	$P_6 - X_2$	25	
9	3722,1	2	3721,344	5	3721,34	26 864,4	$Y_5 - P_5$	25	
9	3716,9	1	3716,594	5	3716,60	26 898,7	$P_9 - X_3$	25	
15	3682,3	6	3681,525	6	3681,54	37 154,6	$P_7 - X_2$	20	
8	3677,6			3	3676,05	27 195,4	$Y_4 - P_4$	25	
10	3670,2	3	3668,627	3	3768,60	27 250,4	$Y_6 - P_5$	40	
1	3650,6			2	3647,95	27 404,7	$Y_8 - P_7$		
4	3639,8			3	3637,00	27 487,4	$Y_5 - P_4$		

Int.	λ Z. D.	Int.	λ I. Å D.	Int.	λ I. Å d. B.	ν_{vac}	Termkombination	F. M. M.	Bemerkungen
9	3627,9	1	3626,390	4	3626,42	27 567,6			
15	3618,4	5	3618,429	6	3618,49	27 627,8	$P_9 - X_2$	20	
12	3609,4	5	3608,871	5	3608,88	27 701,4	$Y_7 - P_5$	20	
2	3593,8			2	3593,22	27 822,3	$Y_8 - P_6$		
2	3587,1			2	3586,60	27 873,6	$Y_6 - P_4$		
8	3562,5			4	3562,15	28 064,7	$Y_9 - P_7$		
20	3530,9	8	3530,707	7	3530,75	28 314,6	$P_{10} - X_8$	16	
				3	3529,53	28 324,3	$Y_7 - P_4$		
				1	3528,51	28 332,5	$Y_5 - P_3$		
10	3480,9			6	3481,11	28 718,2	$Y_6 - P_3$		
3	3457,4			2	3457,85	28 911,5	$Y_8 - P_5$		
				1	3447,40	28 999,1	$1s - 4p_2$	6	
				1	3446,40	29 007,5	$1s - 4p_1$	6	
20	3439,9			7	3440,05	29 061,1	$Y_{10} - P_9$	20	
2	3427,0			2	3427,13	29 170,7	$Y_7 - P_3$		
15	3421,9			4	3421,83	29 215,8		20	
1	3417,0			2	3416,76	29 259,2			
15	3404,2			6	3404,24	29 367,6	$Y_2 - P_1$	20	
9	3392,6			3	3392,63	29 467,2	$Y_7 - P_2$		
15	3384,6			6	3384,86	29 534,9	$Y_{10} - P_7$	20	$(Y_8 - P_4)$
15	3380,3			6	3380,62	29 571,9	$Y_9 - P_5$	20	
15	3373,5			6	3373,60	29 633,4		20	
2	3356,2			2	3356,51	29 784,3	$Y_3 - P_1$		
15	3345,0			6	3345,32	29 883,9		20	
2	3338,0			1	3337,67	29 952,4	$Y_{10} - P_6$		
				3	3301,60	30 279,6	$P_{10} - X_5$		
				5	3290,65	30 380,4	$Y_8 - P_3$		
3	3258,6			3	3258,81	30 677,3	$Y_8 - P_2$		
3	3253,9			3	3253,98	30 722,8			
10	3220,2			4	3220,60	31 041,2	$Y_{10} - P_5$	25	
10	3190,0			5	3190,07	31 338,2	$Y_9 - P_3$	20	
				2	3189,28	31 346,0			
3	3171,8			2	3171,81	31 518,6	$Y_4 - P_1$		
				3	3169,80	31 539,8	$P_{10} - X_3$		
6	3157,0			2	3157,15	31 665,0	$Y_{10} - P_4$		
4	3142,7			2	3142,75	31 810,0	$Y_5 - P_1$		
15	3104,9			6	3105,00	32 196,8	$Y_6 - P_1$	20	
8	3074,7			3	3075,00	32 510,9	$Y_{10} - P_3$		
20	3061,7			5	3062,18	32 647,0	$Y_7 - P_1$	20	
3	3047,0			2	3047,16	32 808,0	$Y_{10} - P_2$		
9	3030,4			2	3030,43	32 989,1	$Y_{11} - P_9$		
1	2950,9			2	2950,88	33 878,3	$Y_{11} - P_6$		
5	2809,0			3	2808,99	35 589,6	$Y_{11} - P_5$		
5	2777,9			2	2777,89	35 987,8	$Y_{10} - P_1$		
9	2743,5			4	2743,55	36 438,4	$Y_{11} - P_3$		
10	2550,0			6	2550,02	39 203,7	$P_1 - X_1$		
5	2504,6			3	2504,60	39 914,6	$Y_{11} - P_1$		
				1	2358,70	42 383,2	$P_2 - X_1$		
1	2342,3			3	2342,30	42 679,8	$P_3 - X_1$		
				1	2296,79	43 525,6	$P_4 - X_1$		
				5	2265,04	44 149,3	$P_5 - X_1$		Beobachtet von Mc Lennan[1])
				4	2210,53	45 238,0	$P_6 - X_1$		
				6	2190,00	45 662,1	$P_7 - X_1$		

[1]) Mc Lennan hat nicht angegeben, ob diese Wellenlängen Rowlandsche Einheiten oder I. Å.-E. sind. Auch ist nicht sicher, ob diese Werte auf das Vakuum reduziert sind.

Tabelle 4.

ν_{vac} berechnet	ν_{vac} beobachtet	Int.	λ	Beobachter	Termkombination
44 329,0	44 327,6	3	2255,29	Mc Lennan	$Y_7 - X_{10}$
44 569,5	44 569,5	2	2243,0	"	$Y_6 - X_9$
47 482,7	47 482,0	1	2105,45	"	$Y_1 - X_6$
56 689,2	56 689	0	1764,0 (l. Å)	Shaver	$Y_{10} - X_2$
57 974,6	57 971	3	1725,0 (l. Å)	"	$Y_{11} - X_7$

Tabelle 5.

Int.	λ	ν_{vac}	$\Delta\nu$
5	2319,15	43 105,9	1089,0
3	2262,0	44 194,9	416,5
6	2240,89	44 611,4	475,8
3	2217,23	45 087,2	

5. Tabellen. Tabelle 2 enthält die bisher gefundenen (relativen) Energiestufen des K II, die Termdifferenzen, Termsymbole und die zugeordneten inneren Quantenzahlen. Da wir die absoluten Termwerte nicht kennen, haben wir dem Niveau X_1 den Wert 0 gegeben und die anderen Niveaus auf dieses Niveau bezogen.

Tabelle 3 gibt die bereits eingeordneten Linien des K II-Spektrums.

Das Zeichen Z. D. weist hin auf Messungen von Zeeman und Dik,
" " D. " " " " " Dahmen,
" " d. B. " " " " " de Bruin,
" " F. M. M. " " " " " Foote, Mohler und Meggers
betreffs der Potentiale.

Tabelle 4. Die X- und Y-Niveaus kombinieren nicht miteinander. Einige Kombinationen koinzidieren mit von Mc Lennan und Shaver beobachteten Linien (Tabelle 4). Da genaue Messungen in dem Gebiet fehlen, können wir nicht entscheiden, ob es „zufällige Koinzidenzen" oder vielleicht „verbotene" Linien sind [1]). Weiter erwähnen wir noch

[1]) Die „verbotene" Linie $1s - 3d$, 4642 Å des Kaliumbogenspektrums haben wir auch beobachtet.

einige Kombinationen, welche starken, von Mc Lennan und Shaver beobachteten Linien entsprechen:

$Z_1 = -35\,460$ $(J = 2)$

6 . 2819,28	35 459,6	$Z_1 - X_1$	de Bruin,
0 . 1828,5	54 690	$Z_1 - X_3$	Shaver,
4 . 1787,4	55 947	$Z_1 - X_5$	Shaver,
6 . 1773,5	56 386	$Z_1 - X_6$	Shaver.

Die P-Termdifferenzen treten auch bei einigen von Mc Lennan beobachteten starken Linien auf (Tabelle 5).

Diese Arbeit wurde im Institut „Physica" der Universität Amsterdam ausgeführt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. Zeeman für die Anregung zu der Arbeit und für wertvollen Rat während der Untersuchung herzlichst danken.

18. Mai 1926.

Tabelle 4.

ν_{vac} berechnet	ν_{vac} beobachtet	Int.	λ	Beobachter	Termkombination
44 329,0	44 327,6	3	2255,29	Mc Lennan	$Y_7 - X_{10}$
44 569,5	44 569,5	2	2243,0	„	$Y_6 - X_9$
47 482,7	47 482,0	1	2105,45	„	$Y_1 - X_6$
56 689,2	56 689	0	1764,0 (I. Å)	Shaver	$Y_{10} - X_2$
57 974,6	57 971	3	1725,0 (I. Å)	„	$Y_{11} - X_7$

Tabelle 5.

Int.	λ	ν_{vac}	$\Delta\nu$
5	2319,15	43 105,9	1089,0
3	2262,0	44 194,9	416,5
6	2240,89	44 611,4	475,8
3	2217,23	45 087,2	

5. Tabellen. Tabelle 2 enthält die bisher gefundenen (relativen) Energiestufen des K II, die Termdifferenzen, Termsymbole und die zugeordneten inneren Quantenzahlen. Da wir die absoluten Termwerte nicht kennen, haben wir dem Niveau X_1 den Wert 0 gegeben und die anderen Niveaus auf dieses Niveau bezogen.

Tabelle 3 gibt die bereits eingeordneten Linien des K II-Spektrums.

Das Zeichen Z. D. weist hin auf Messungen von Zeeman und Dik,
„ „ D. „ „ „ „ „ Dahmen,
„ „ d. B. „ „ „ „ „ de Bruin,
„ „ F. M. M. „ „ „ „ „ Foote, Mohler und Meggers
betreffs der Potentiale.

Tabelle 4. Die X- und Y-Niveaus kombinieren nicht miteinander. Einige Kombinationen koinzidieren mit von Mc Lennan und Shaver beobachteten Linien (Tabelle 4). Da genaue Messungen in dem Gebiet fehlen, können wir nicht entscheiden, ob es „zufällige Koinzidenzen“ oder vielleicht „verbotene“ Linien sind[1]). Weiter erwähnen wir noch

[1]) Die „verbotene“ Linie $1s - 3d$, 4642 Å des Kaliumbogenspektrums haben wir auch beobachtet.

einige Kombinationen, welche starken, von Mc Lennan und Shaver beobachteten Linien entsprechen:

$Z_1 = -35\,460$ $(J = 2)$

6 . 2819,28	35 459,6	$Z_1 - X_1$	de Bruin,
0 . 1828,5	54 690	$Z_1 - X_3$	Shaver,
4 . 1787,4	55 947	$Z_1 - X_5$	Shaver,
6 . 1773,5	56 386	$Z_1 - X_6$	Shaver.

Die P-Termdifferenzen treten auch bei einigen von Mc Lennan beobachteten starken Linien auf (Tabelle 5).

Diese Arbeit wurde im Institut „Physica" der Universität Amsterdam ausgeführt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. Zeeman für die Anregung zu der Arbeit und für wertvollen Rat während der Untersuchung herzlichst danken.

18. Mai 1926.

Über einen neuen Leitfähigkeitseffekt beim Zusammenwirken von blauem und rotem Licht und über einen Fall von mehr als proportionalem Anstieg der Leitfähigkeit mit der Lichtstärke bei tiefen Temperaturen [1]).

Von **Felix Kämpf** in Leipzig.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1926.)

Es wird gezeigt, daß eine für eine kleine Spannung gleiche lichtelektrische Leitfähigkeit sich sowohl in ihrer Potentialverteilung, wie gegenüber angelegten, wachsenden Spannungen verschieden verhält, wenn das erregende Licht verschiedene Wellenlänge hat. Ferner wird der Einfluß der Temperatur auf die durch Zusammenwirken von Licht verschiedener Wellenlänge erregte Leitfähigkeit untersucht, und dabei für tiefe Temperaturen ein wesentlich anderes Verhalten gefunden als für Zimmertemperatur. Für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lichtintensität wird bei tiefen Temperaturen eine neue Beziehung festgestellt. Alle Versuche beziehen sich auf Quecksilberjodid.

In einer früheren Arbeit [2]) habe ich gezeigt, daß beim Schwefel bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (unter 250 mμ) und gleichzeitiger Einwirkung von weißem Licht eine um 20 Proz. größere Leitfähigkeit erzielt wurde, als der Summe der Einzelleitfähigkeiten bei getrennter Einwirkung dieser beiden Lichtarten entsprach. Der Versuch wurde auf Grund der Annahme unternommen, daß die durch das ultraviolette Licht von den Atomen abgetrennten Elektronen sich schon sehr bald an Neutralatome anlagern und so negative Atome [3]) bilden, die festsitzen und demnach nichts zu der Leitfähigkeit beitragen können. Da diese negativ geladenen Atome weniger stabil sind als Neutralatome, werden sie zu ihrem Zerfall geringere Energiebeträge nötig haben als die Neutralatome, es wird also bereits langwelligeres Licht imstande sein, die Abtrennung eines Elektrons von ihnen herbeizuführen. Selbstverständlich wird auch das erregende ultraviolette Licht diese Wirkung hervorrufen, ebenso muß im Dunkeln ein ganz allmählicher Zerfall eintreten. Die Stabilität dieser negativen Atome wird um so größer sein, je elektronegativer das Material ist. Wir müssen annehmen, daß diese Anlagerung von Elektronen an

---

[1]) Vorgetragen auf der am 18. November 1925 in Halle stattgehabten Versammlung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

[2]) Vortrag auf der Naturforscherversammlung, Leipzig 1922, und F. Kämpf, Phys. ZS. **23**, 420, 1922.

[3]) Diese negativ geladenen Atome habe ich als negative Ionen bezeichnet; da man indes unter Ion eigentlich ein wanderungsfähiges Gebilde versteht, werde ich diesen Ausdruck nunmehr vermeiden.

neutrale Atome eine ganz allgemeine Erscheinung ist und qualitativ bei allen Substanzen auftritt. Mit dieser Anschauung decken sich auch vollständig die Beobachtungsergebnisse der Herren Gudden und Pohl[1]) beim Zusammenwirken von rotem und ultraviolettem Lichte. Die Deutung dieser Ergebnisse durch die Autoren ist jedoch eine andere, es sollen sich unter Einwirkung des roten Lichtes die positiven Restladungen nach der Kathode hin verlagern. Diese Verlagerung ist von den Herren Gudden und Pohl in einer späteren Arbeit[2]) näher präzisiert worden. Wenn ich diese richtig verstehe, wird jetzt die Ansicht vertreten, daß durch die positiven Restladungen die Atome in der Nachbarschaft derselben, und zwar die nach der Kathode zu gelegenen, in einen Zustand versetzt werden, der eine Einwirkung der langwelligeren Strahlung ermöglicht, so daß eine Art Kettenreaktion bis zur Kathode eintritt, die am Schluß natürlich den Austritt je eines Elektrons aus der Kathode in die untersuchte Substanz bedingt. Dies deckt sich aber mit der von mir immer vertretenen Ansicht, daß sich ein Dauerstrom nur durch einen Zufluß von Elektronen aus der Kathode ausbilden kann. Das muß auch für den sogenannten Sättigungsstrom gelten. Dieser nach der Methode von Gudden und Pohl gemessene Sättigungstrom (Trennung des Primär- und Sekundärstromes) ist praktisch übrigens, wie man aus den Kurven[3]) sieht, der gleiche, wie ich ihn gemessen habe, wenn auch unsere Deutung eine verschiedene ist.

Liegt an den Elektroden des lichtelektrisch erregbaren Körpers eine Spannung an, von welcher vorausgesetzt wird, daß sie unter dem Werte bleibt, der auch die positiv und negativ geladenen Atome in Bewegung setzt, also eine elektrolytische Leitfähigkeit erzeugt, so spielt sich der Vorgang nach meiner Auffassung folgendermaßen ab. Bei Belichtung des Körpers werden die durch das Licht abgespaltenen Elektronen unter dem Einfluß des Feldes zur Anode wandern, gleichzeitig liefert die Kathode Elektronen nach, jedoch je nach der angelegten Spannung nicht in dem gleichen Maße, wie die Fortwanderung der Elektronen in dem der Kathode vorgelagerten Raume erfolgt, so daß sich vor der Kathode eine positive Raumladung ausbilden kann (nicht muß, dies richtet sich nach den Leitfähigkeitsverhältnissen). Ausführlich habe ich dies in der Arbeit über HgJ_2[4]) dargelegt. Selbstverständlich gelten diese Aus-

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924.
[3]) Dieselben, ebenda **17**, 337 und 338, 1923.
[4]) F. Kämpf, Ann. d. Phys. **66**, 463, 493 ff., 1921.

führungen über die Ungleichheit von Weg- und Zuwanderung in dem der Kathode vorgelagerten Raume nur bis zur Erreichung eines stationären Zustandes, denn dann muß die Zahl der aus der Kathode austretenden Elektronen gleich der Zahl der in die Anode eintretenden Elektronen sein. Die auf der Wanderung nach der Anode befindlichen Elektronen werden diese nicht alle erreichen, sondern sich erstens mit positiven Restatomen zu neutralen Atomen vereinigen und damit dauernd verschwunden sein, zweitens werden sie sich an Neutralatome anlagern und damit für die Dauer ihrer Anlagerung ebenfalls der Stromleitung entzogen sein. Auf diese Weise wird sich die Zahl der negativ geladenen (unverschiebbaren) Atome zunächst anreichern, insbesondere nach der Anodenseite hin. Hierdurch entsteht unter Umständen an der der Anode anliegenden Schicht eine negative Raumladung, die durch die Ausbildung einer elektromotorischen Gegenkraft (Polarisation) jene scheinbare Erhöhung des Widerstandes hervorruft, die in der zuletzt zitierten Arbeit gefunden aber nicht gedeutet war. Die negativ geladenen Atome werden sich nun nicht dauernd vermehren, sondern werden je nach dem Charakter des Stoffes schneller oder langsamer durch die Wärmebewegung, ferner durch die Einwirkung des erregenden Lichtes zerfallen und so wieder Elektronen liefern. Es muß sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerfall einstellen. Da nun langwelligeres Licht den Zerfall der negativen Atome beschleunigt, so muß das Gleichgewicht in dem Sinne verschoben werden, daß die Zahl der negativ geladenen Atome kleiner ist und damit auch die Schnelligkeit der Erreichung des Gleichgewichtszustandes erhöht wird.

In der ersten Annäherung[1]) geben die folgenden Gleichungen eine Übersicht über diese Verhältnisse, wobei sich alle Bezeichnungen auf die Volumeneinheit beziehen. Die Zahl der primär von dem erregenden Lichte (L) in der Zeiteinheit erzeugten Elektronen ist lediglich proportional der Lichtstärke, da die Zahl der Neutralatome als außerordentlich groß gegenüber der Zahl der gespaltenen angesehen werden kann und somit praktisch konstant ist, wir setzen sie gleich $k_1 L$, die Zahl der vom erregenden Lichte von den negativ geladenen Atomen abgespaltenen Elektronen ist proportional der Lichtstärke und der Zahl der vorhandenen negativen Atome, demnach, wenn n_1 diese Zahl ist, gleich $k_2 L n_1$. Die

[1]) Die gegebene Ableitung kann das Verhalten der lichtelektrischen Leitfähigkeit deshalb nicht vollständig darstellen, weil, wie wir später sehen werden, die Elektronen nicht alle als gleichwertig in ihren Eigenschaften angesehen werden können.

Zahl derjenigen Elektronen, die sich in der Zeiteinheit an Neutralatome anlagert, wird proportional der Zahl der vorhandenen Elektronen (n) sein, demnach βn. Ebenso wird der durch Wärmebewegung bedingte Zerfall der negativen Atome proportional n_1 sein, gleich γn_1. Bezeichnen wir schließlich die Zahl der positiven Restatome mit n_2, den Wiedervereinigungskoeffizienten mit α, so haben wir unter der Voraussetzung, daß wir uns nicht in der Nähe der Elektroden befinden und daß kein Strom fließt, folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= k_1 L + k_2 L n_1 + \gamma n_1 - \beta n - \alpha n n_2, \\ \frac{dn_1}{dt} &= \beta n - \gamma n_1 - k_2 L n_1, \\ n + n_1 &= n_2. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Im Gleichgewichtsfall muß sein $\frac{dn}{dt} = 0$ und $\frac{dn_1}{dt} = 0$.

In diesem Falle ergibt sich

$$n = \sqrt{\frac{k_1 L}{\alpha} \cdot \frac{\gamma + k_2 L}{\gamma + k_2 L + \beta}}, \tag{2}$$

der erste Faktor unter dem Wurzelzeichen würde die Elektronenzahl angeben, wenn keine Anlagerung stattfände $n = \sqrt{\frac{k_1 L}{\alpha}}$.

Kommt nun noch langwelligeres Licht hinzu, das nicht imstande ist, aus Neutralatomen Elektronen abzuspalten, wohl aber aus negativ geladenen Atomen, so muß auch diese Wirkung proportional der betreffenden Lichtstärke (L_1) also $k_3 L_1 n_1$ sein. Gleichung (2) geht dann über in

$$n = \sqrt{\frac{k_1 L}{\alpha} \cdot \frac{\gamma + k_2 L + k_3 L_1}{\gamma + k_2 L + k_3 L_1 + \beta}}. \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) ersieht man, daß n und damit die Leitfähigkeit durch den Anlagerungsvorgang kleiner geworden ist, als ohne denselben, außerdem ist ersichtlich, daß durch das langwellige Licht diese Reduktion der Leitfähigkeit weniger ausgeprägt ist.

Betonen möchte ich noch, daß diese Ableitungen nur gelten, wenn das absorbierte Licht nur zur Auslösung lichtelektrischer Elektronen verwandt wird.

Die getrennte Wirkung von verschiedenfarbigem Lichte und deren Zusammenwirken ist nun weiter verfolgt worden, und zwar wieder am Quecksilberjodid. Ich ging von der Voraussetzung aus, daß das rote

Licht nur Elektronen von solchen Atomen abtrennen kann, welche bereits ein größeres Energiequantum besitzen. Daher sollte bei tiefer Temperatur die Wirkung der roten Strahlen im Vergleich mit der blauer Strahlen geringer werden. Dies bestätigte sich auch. Während z. B. das Verhältnis der bei kleiner Spannung gemessenen Stromstärken bei Belichtung einerseits mit blaugrünem und andererseits mit rotem Licht bei Zimmertemperatur 0,92 betrug, stieg dieses Verhältnis bei den gleichen Lichtintensitäten bei der Temperatur der flüssigen Luft auf 2,33. Diese

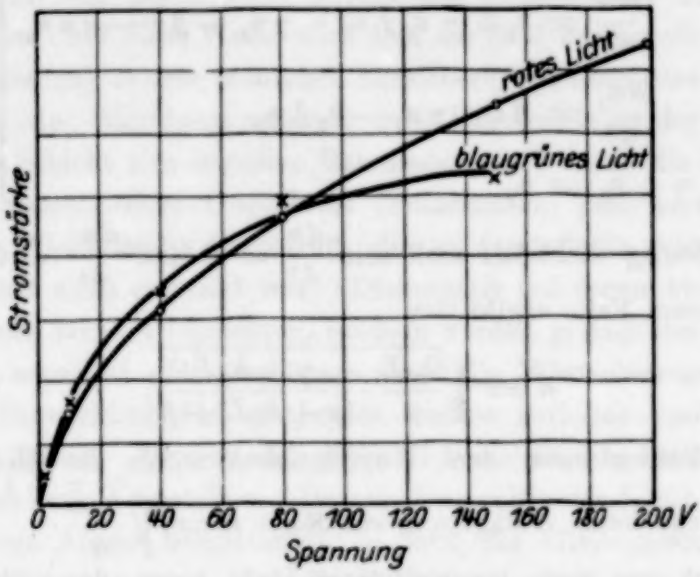


Fig. 1.

Verschiebung der relativen Empfindlichkeit für verschiedene Lichtwellenlängen ist bereits früher beim Selen gefunden worden [1]) und neuerdings von den Herren Gudden und Pohl [2]) für NaCl veröffentlicht worden. Hier trat der Effekt erst stark bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hervor. Das Merkwürdige war, daß bei meinen Beobachtungen das Verhältnis der Grün-rot-Empfindlichkeit sich mit der angelegten Spannung änderte. Der Effekt der Verschiebung der Empfindlichkeit kann bzw. muß natürlich in einer Veränderung der Absorption bedingt sein, denn letzten Endes kann ja nur absorbiertes Licht Elektronen abspalten.

Das an einem älteren Präparat festgestellte Verhalten der Spannungsabhängigkeit legte die Vermutung nahe, daß die von kurwelligerem Lichte ausgelösten Elektronen andere Eigenschaften aufweisen als die

[1]) D. S. Elliot, Phys. Rev. (2) **5**, 53—64, 1915.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249—259, 1925.

von langwelligem Lichte erzeugten (verschiedene Beweglichkeit und Lebensdauer). Deshalb wurden an einem neuen Präparat Stromspannungskurven aufgenommen. Das Präparat bestand, wie früher[1]) aus platiniertem Glas, von welchem ein Streifen Platin mit Hilfe einer Teilmaschine weggeschabt wurde. Das Wegschaben mit dem Stichel der Teilmaschine läßt sich, insbesondere wenn feine Linien von Platin als Sonden stehen bleiben mußten, nur dann sauber ausführen, wenn das Platin nicht zu stark eingebrannt ist. Da aber dann die Platinschicht ziemlich verletzlich ist, wurde nach der Arbeit mit der Teilmaschine das Glas noch einmal stärker geglüht. Auf diesen Streifen wurde das HgJ_2 in dünner Schicht unter einem Deckglas aufgeschmolzen. Die Breite des weggeschabten Streifens betrug in dem vorliegenden Falle 0,25 mm. Die Resultate der Messung sind in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben; Fig. 1 bezieht sich auf Messungen bei Zimmertemperatur, Fig. 2 auf solche bei der Temperatur der flüssigen Luft. Im ersten Falle waren die Lichtstärken so gewählt, daß die Stromstärken bei 4 Volt etwa gleich waren, im zweiten Falle sind wegen der sehr viel stärkeren Blaugrünempfindlichkeit bei der tiefen Temperatur die Stromstärken für Blaugrünbestrahlung gegenüber der Rotbestrahlung 12mal verkleinert gezeichnet.

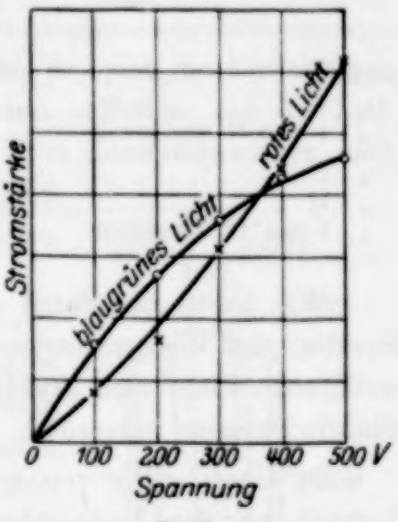


Fig. 2.

Man sieht, daß in beiden Fällen der Stromspannungsverlauf beim blauen Licht den Charakter von Sättigungsstromkurven aufweist, während die durch rotes und angrenzendes ultrarotes Licht (ganz besonders bei der Temperatur der flüssigen Luft) erzeugten Ströme kein Anzeichen von Sättigung erkennen lassen. Der Dunkelstrom betrug in allen Fällen nur wenige Prozent, so daß er auf die Resultate keinen Einfluß haben konnte, so war z. B. bei 1 Volt der Dunkelwiderstand $4 \cdot 10^9$ Ohm, belichtet mit weißem Licht, ergab sich ein Widerstand von $3 \cdot 10^7$ Ohm.

Um die Einwirkung verschiedenfarbigen Lichtes und ihr Zusammenwirken zu untersuchen, war die Einrichtung so getroffen, daß das durch Filter ausgesonderte Licht von zwei Lichtquellen unter einem nahezu

[1]) F. Kämpf, Ann. d. Phys. **66**, 424 und 479, 1921.

senkrechten Winkel abwechselnd oder gleichzeitig auf die gleiche Stelle des Präparats geworfen werden konnte. Die schematische Skizze Fig. 3 läßt die Anordnung erkennen.

Es sollen zunächst die Ergebnisse zweier Beobachtungen mitgeteilt werden, die sich auf Zimmertemperatur beziehen.

	Wellenlänge des auffallenden Lichtes	Ausschlag des Galvanometers bei 13 Volt	Summe
Licht I	490—590 $\mu\mu$	25	82
„ II	575—Ultrarot	57	
„ I und II zusammen	—	120	
„ I	400—590 $\mu\mu$	29	43
„ II	600—Ultrarot	14	
„ I und II zusammen	—	59	

Wir haben das durch meine Beobachtungen an Schwefel bekannte Resultat, daß die gemeinsame Einwirkung von langwelligerem und kurzwelligerem Licht eine größere Leitfähigkeit erzeugt, als der Summe der Einzelwirkungen entspricht.

Zu einem völlig verschiedenen Resultat führte dagegen der gleiche Versuch bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die entsprechenden Zahlen für diese Temperatur waren:

	Wellenlänge des auffallenden Lichtes	Stromausschlag bei 13 Volt	Summe
Licht I	400—590 mμ	59	60
„ II	575—Ultrarot	1	
„ I und II zusammen	—	28	
„ I	400—590 mμ	81	85
„ II	555—Ultrarot	4	
„ I und II zusammen	—	43	
„ I	400—590 mμ	84	84,5
„ II	600—Ultrarot	0,5	
„ I und II zusammen	—	33	
„ I	490—590 mμ	84	85
„ II	575—Ultrarot	1	
„ I und II zusammen	—	24	

Dunkelstrom bei allen Versuchen 0.

Hier hat man also eine ganz neue Wirkung des roten und ultraroten Lichtes. Das Hinzukommen des ultraroten Lichtes setzt die Wirkung des kurzwelligeren Lichtes auf die Hälfte und noch mehr herab.

Zur Sicherstellung des Resultats wurde noch der Versuch mit gleichfarbigem Lichte in derselben Anordnung gemacht.

	Wellenlänge des auffallenden Lichtes	Stromausschlag bei 13 Volt	Summe
Licht I	400—590 mμ	185	262
„ II	400—590 mμ	77	
„ I und II zusammen	—	253	

Wir erhalten hier das erwartete Resultat, daß sich die Lichtstärken in ihrer Wirkung unterstützen, höchstens kann auffallen, daß die Leitfähigkeit sich nahezu addiert, während man beim Zusammenwirken nach den bisherigen Erfahrungen eine geringere Wirkung erwarten könnte. Die Klärung dieses Resultats erfolgt weiter unten.

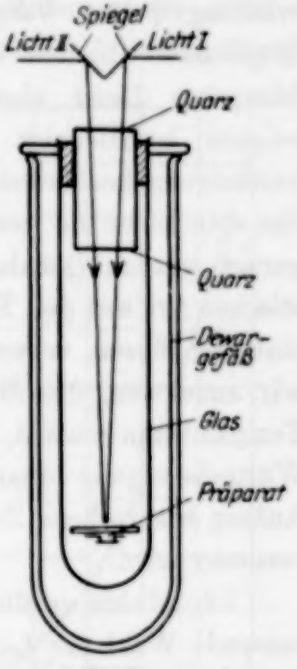


Fig. 3.

Es bestand noch die Möglichkeit, daß nicht die Leitfähigkeit [die ja, wie ich früher [1]) gezeigt habe, wegen der Potentialverteilung nicht durch einfache Stromspannungsmessungen gefunden werden kann] beim Zutritt von rotem Licht vermindert wurde, sondern diese Verkleinerung nur durch erhöhte Übergangswiderstände vorgetäuscht wurde. Um dies zu entscheiden, wurde ein Präparat mit zwei Sonden benutzt. Bei Dunkelheit gab das an den Sonden angelegte (Wulfsche) Einfadenelektrometer keine exakten Einstellungen, trotzdem ein allerdings sehr kleiner Strom konstatiert werden konnte, die Ursache muß wohl in einer geringen Nebenleitung bei fast völliger Isolation des Präparats zu suchen sein. Die Potentialmessung gelang jedoch sofort sehr exakt beim Belichten mit rotem Licht, trotzdem der Strom nur wenig vergrößert war. Das Ergebnis war, daß das Potentialgefälle nahezu konstant war. Bei Belichtung mit blaugrünem Licht war dagegen das Potentialgefälle an der Kathode stark, an der Anode mäßig gegenüber dem des Mittelbereichs erhöht. Zusammenwirken von blaugrünem und rotem Licht ergaben Potentialgefälle, die zwischen denen lagen, die durch die einzelnen Farben hervorgerufen waren. Dieser Befund zeigt, daß es sich

[1]) F. Kämpf, Ann. d. Phys. **66**, 477 ff., 1921.

nicht um eine vorgetäuschte Verschlechterung der Leitfähigkeit handelt, sondern der Ohmsche Widerstand in noch höherem Maße gewachsen war als aus der Stromspannungsmessung zu schließen gewesen wäre.

Für die Deutung der gewonnenen Resultate sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Erstens könnte durch das auffallende langwelligere Licht die Temperatur des ganzen Präparats erhöht und damit eine Verschiebung der Absorption bedingt werden, die das HgJ_2 für das blaugrüne Licht unempfindlicher macht. Wir hatten ja gesehen, daß die Empfindlichkeit mit abnehmender Temperatur nach Blau verschoben wird. Gegen diese Auffassung spricht aber, daß die Wirkung, soweit sie sich aus dem Galvanometerausschlag ersehen läßt, sofort eintritt. Eine definitive Entscheidung läßt sich nur durch Beobachtung der Schnelligkeit der Rotwirkung treffen, Versuche hierüber sind in Vorbereitung. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß die Wiedervereinigung der durch das blaugrüne Licht abgespaltenen Elektronen mit den positiven Restatomen beschleunigt wird, mit anderen Worten, daß der Wiedervereinigungskoeffizient wächst. Man kann z. B. daran denken, daß durch das rote Licht die positiven Restatome zu stärkeren Schwingungen angeregt werden (lokale Temperatursteigerung) und hierdurch Stöße elastischer Art mit den Elektronen in solche unelastischer Art, die zur Vereinigung führen, verwandelt werden. Wenn dies der Fall ist, so müssen wir annehmen, daß diese Wirkung qualitativ auch bereits bei höheren Temperaturen eintritt, dort aber wegen der bereits stärkeren molekularen Wärmebewegung quantitativ zurücktritt und deshalb durch die im Anfang besprochene Zerspaltung der negativ geladenen Atome vollends verdeckt wird.

Ich möchte an dieser Stelle hinzufügen, daß man es nicht nur durch passende Wahl der Lichtwellenlängen, sondern auch der Lichtstärken in der Hand hat, bei dem Zusammenwirken der beiden Lichtarten den Effekt der Verminderung zu erhalten oder nicht, und will dies mit einem Beispiel belegen. Ich führe das Beispiel deshalb an, um darzutun, daß wir es offenbar nicht mit einem einzigen qualitativ neuen Effekt bei tiefer Temperatur zu tun haben, sondern daß nur die quantitative Seite zweier verschiedener Wirkungen sich bei tiefen Temperaturen verschiebt.

Die bei der Temperatur der flüssigen Luft verwandten Lichtwellenlängen waren: Licht I = 420 bis 590 $m\mu$ und Licht II = 555 bis 650 $m\mu$, und ihre Einzelwirkung und ihr Zusammenwirken ergaben folgende Resultate.

	Ausschlag des Galvanometers	Summe
Versuch 1.		
Licht I schwach	29	36,86
„ II stark	7,86	
„ I und II zusammen	33	
Versuch 2.		
Licht I 4 mal so stark als im Versuch 1	27,5	28,15
„ II von gleicher Stärke wie im Versuch 1	0,65	
„ I und II zusammen	24,5	

Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug im Versuch 2 $^1/_{12}$ derjenigen vom Versuch 1.

Im ersten Falle erhalten wir also durch das Zulassen des roten Lichtes einen Zuwachs an Leitfähigkeit, der aber kleiner als die Summe der Einzelwirkungen ist, im zweiten Falle dagegen beim Zulassen von Rot eine Leitfähigkeitsverminderung.

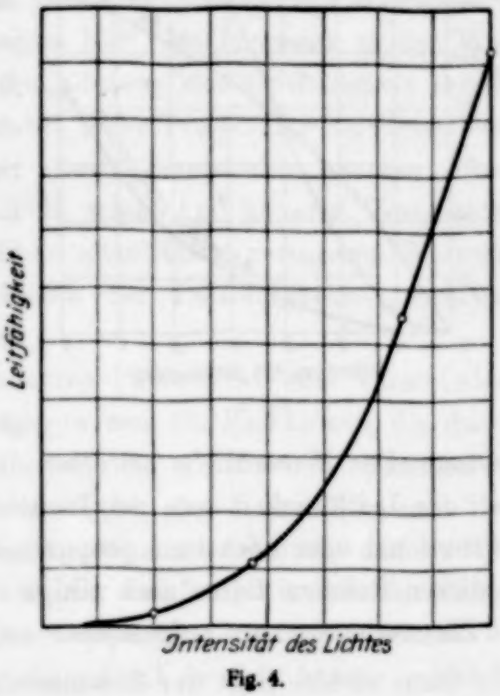


Fig. 4.

Die Spannungsmessungen mit den Sonden, die zunächst zum Zwecke der Prüfung der Verminderung des wahren Ohmschen Widerstandes ausgeführt wurden, führten noch zu einem weiteren Resultat. Wurden nämlich die Lichtstärken so gewählt, daß die gemessenen Stromstärken für blaugrünes und rotes Licht annähernd gleich waren, so ergab sich eine verschiedene Spannungsverteilung. Dies ist ein Zeichen, daß die durch verschiedenfarbiges Licht ausgelösten Elektronen verschiedene Eigenschaften haben. Nach der Quantenauffassung des lichtelektrischen Effekts müssen die abgetrennten Elektronen eine derartige Geschwindigkeit haben, daß ihre Energie $\varepsilon = h\nu$ ist, d. h. die durch kurzwelligeres Licht erzeugten Elektronen müssen eine größere Geschwindigkeit besitzen als die durch langwelligeres Licht ausgelösten oder gar die durch Wärmebewegung von selbst entstehenden. Die obige für den äußeren lichtelektrischen Effekt quantitativ

bestätigte Beziehung tritt hier zum ersten Male auch beim inneren lichtelektrischen Effekt hervor.

Auch ohne Sondenmessungen ließ sich das verschiedene Verhalten der Elektronen, wie wir an den Kurven der Fig. 1 und 2 gesehen hatten, erkennen.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal brachte eine Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lichtstärke. Diese ist schon vielfach untersucht worden, so besonders bei Selen. Die einzelnen Forscher sind dabei zu ziemlich verschiedenen Resultaten gelangt. Das Ergebnis der ausführlichsten Untersuchung von Pfund und Nicholson, welches die meisten anderen Beobachtungen einschließt, lautet $D = C L^{\beta}$, wo D den Galvanometerausschlag, L die Lichtstärke und β eine für eine bestimmte Lichtsorte charakteristische Konstante bedeudet. Die Konstante schwankt zwischen $^1/_2$ für blaues Licht und 1 für rotes Licht; Nicholson hat dann noch gezeigt, daß sich auch bei rotem Lichte β dem Werte $^1/_2$ nähert, wenn man genügend lange mit der Ablesung wartet. Das Wesentliche bei allen diesen Versuchen über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lichtintensität ist, daß jene weniger als proportional oder höchstens proportional mit der Lichtstärke anwächst. In diesen Rahmen fallen auch einige von mir für weißes Licht bei HgJ_2 bei Zimmertemperatur aufgenommenen, früher[1]) veröffentlichten Kurven.

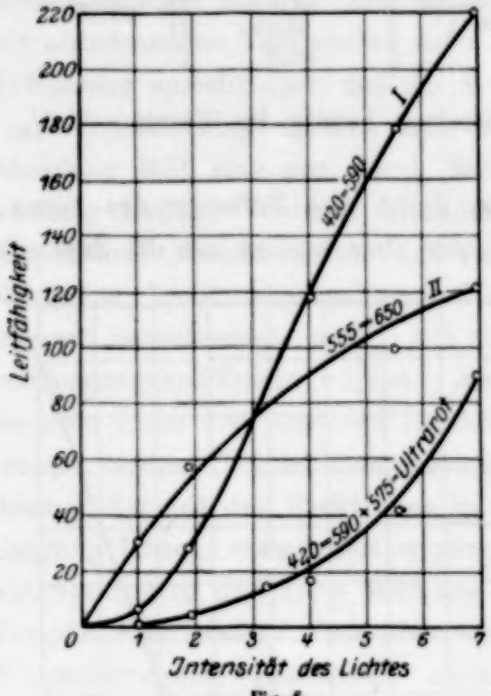


Fig. 5.

Ganz anders liegt der Zusammenhang bei der folgenden Kurve, die sich auf ein Präparat bei der Temperatur der flüssigen Luft bezieht. Abszissen sind Lichtstärken, Ordinaten Leitfähigkeiten, die aus Stromstärke und Potentialdifferenzen zwischen den Sonden bestimmt waren.

Das auffallende Licht hatte eine Wellenlänge von 400 bis 590 mμ. Man sieht eine Leitfähigkeit, die stärker als proportional mit der Lichtstärke ansteigt.

---

[1]) F. Kämpf, Ann. d. Phys. **66**, 472, 1921.

Das nächste Bild zeigt abermals einige derartige Zusammenhänge. Die Lichtintensität ist bis zu größeren Werten getrieben. Die Kurve I bezieht sich wieder auf Licht von 400 bis 590 mμ. Wir haben im ersten Teile des Linienzuges genau das gleiche Bild wie bei Fig. 4, bei sehr hohen Lichtstärken nimmt der Anstieg allmählich ab, schließlich kann ja auch die Leitfähigkeit nicht ins Ungemessene wachsen. Die Kurve II, die die Resultate für rotes Licht von der Wellenlänge 555 bis 650 mμ wiedergibt, unterscheidet sich nicht wesentlich von den bisher ganz allgemein gefundenen Beziehungen. Kurve III führt die Ergebnisse vor, die ich für Licht von 420 bis 590 mμ erhielt, wenn ich gleichzeitig rotes und ultrarotes Licht von konstanter Stärke einwirken ließ.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß man beim Auffallen von rotem Licht auf eine durch blaugrünes Licht leitend gemachte Schicht von Quecksilberjodid bei der Temperatur der flüssigen Luft im Gegensatz zu der Wirkung bei Zimmertemperatur eine Verminderung der Leitfähigkeit erhält.

2. Es wird dargetan, daß dieser bei tiefer Temperatur hervortretende Effekt wahrscheinlich nicht ein bei dieser Temperatur überhaupt neu auftretender Effekt ist, sondern auch schon bei höherer Temperatur vorhanden ist, aber dort wegen seiner quantitativ geringeren Wirkung vollständig von dem bekannten Effekt der Leitfähigkeitsvermehrung verdeckt wird.

3. Es wird erstmalig für den inneren Photoeffekt eine Verschiedenheit der Elektroneneigenschaften nachgewiesen für Elektronen, die durch verschiedenfarbiges Licht erzeugt werden, und zwar durch verschiedene Potentialverteilung bei gleicher Stromstärke, durch verschiedenes Verhalten bei dem Versuch, einen Sättigungsstrom zu erhalten, und endlich durch eine verschiedene Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Lichtstärke (eine Leitfähigkeit, die bei der Temperatur der flüssigen Luft bei blaugrünem Lichte stärker als proportional mit der Lichtstärke ansteigt).

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

Über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik.

(Bemerkung zu einer Notiz von G. Krutkow.)

Von V. Bursian in Leningrad.

(Eingegangen am 1. Juni 1926.)

Es wird versucht zu zeigen, daß die Berufung auf zeitliche Mittelwerte, von welchen G. Krutkow bei der Verallgemeinerung der Ansätze der statistischen Mechanik in bezug auf das Auftreten der Parameter in dem Ausdruck der Hamiltonschen Funktion Gebrauch macht, durch eine Betrachtung der Eigenschaften eines rein statistischen Schemas (Gibbs oder Boltzmann) ersetzt werden kann.

In der vorliegenden Notiz möchte ich darauf hinweisen, daß man auch ohne Hinzuziehung der zeitlichen Mittelwerte über Perioden oder unbegrenzt wachsende Zeiten von den Gleichungen (14) und (15) der Arbeit von G. Krutkow[1]) zu einer der Gleichung (16) äquivalenten Beziehung gelangen kann. In der genannten Arbeit wird gezeigt, daß man auch in dem Falle, daß die äußeren Parameter a_λ in die kinetische Energie eingehen, durch Betrachtung des „gebundenen" und „freien" Systems, nach Einführung der Routhschen Funktion für das letztere, die vom gebundenen System in Richtung des Parameters ausgeübte Kraft darstellen kann als

$$A_\lambda^0 = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 - \frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial a_\lambda}, \qquad (15, \text{l. c.})$$

wo $\mathfrak{R}$ die Routhsche Funktion des freien Systems ist, und der Index 0 den Übergang zu $\dot{a}_\lambda = 0$ bedeutet.

Die Bewegungsgleichungen des gebundenen Systems lauten:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial p_i}, \qquad (14, \text{l. c.})$$

so daß $\mathfrak{R}_0$ zugleich der Hamiltonsche Ausdruck für die Energie des „gebundenen" Systems ist.

Es handelt sich nun um die Berechnung des statistischen Mittelwertes von A_λ^0, wozu wir die Methode der kanonischen Gesamtheit von Gibbs zugrunde legen wollen. Wegen der Bedeutung von $\mathfrak{R}_0$ haben wir nach Gibbs:

$$\overline{A_\lambda^0} = \int e^{\frac{\psi - \mathfrak{R}_0}{\theta}} \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 - \frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial a_\lambda}\right] (dp)(dq), \qquad (1)$$

[1]) G. Krutkow, ZS. f. Phys. **36**, 623, 1926.

wo (dp) bzw. (dq) die Produkte aller Differentiale dp_i und dq_i bedeuten, und die Integration über den ganzen Phasenraum auszudehnen ist. Wir betrachten zunächst den ersten Teil von $\overline{A_\lambda^0}$, nämlich das Integral

$$\int e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 (dp)(dq) = \overline{\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0}. \tag{2}$$

Nun ist

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 \cdot \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 \cdot \dot{p}_i\right]$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial \Re_0}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 - \frac{\partial \Re_0}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0\right]. \tag{3}$$

Das Integral (2) zerlegen wir daher in Teilsummanden:

$$J_i = \int e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}} \frac{\partial \Re_0}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 (dp)(dq), \tag{4}$$

$$J_i' = \int e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}} \frac{\partial \Re_0}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 (dp)(dq). \tag{5}$$

Indem wir berücksichtigen, daß

$$e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}}\frac{\partial \Re_0}{\partial p_i} = -\Theta \frac{\partial}{\partial p_i} e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}},$$

$$e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}}\frac{\partial \Re_0}{\partial q_i} = -\Theta \frac{\partial}{\partial q_i} e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}}$$

ist, erhalten wir nach partieller Integration:

$$J_i = -\Theta \int (dp)'(dq)\left\{\left| e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}} \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0\right|_{p_{ia}}^{p_{ib}} - \int_{p_{ia}}^{p_{ib}} e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}} \frac{\partial^2}{\partial p_i \partial q_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 dp_i\right\}, \tag{6}$$

$$J_i' = -\Theta \int (dp)(dq)'\left\{\left| e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}} \frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0\right|_{q_{ia}}^{q_{ib}} - \int_{q_{ia}}^{q_{ib}} e^{\frac{\psi-\Re_0}{\Theta}} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial p_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 dq_i\right\}, \tag{7}$$

wo $(dp)'$ bzw. $(dq)'$ die Produkte aller Differentiale dp_k und dq_k für $k \neq i$ bedeuten und die Integrationsgrenzen für p_i und q_i durch p_{ia}, p_{ib}, q_{ia}, q_{ib} angedeutet sind.

Da nun $\Re$ und $\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0$ in den p_i quadratisch sind, so verschwindet in den Grenzen für p_i $(\pm\infty)$ der integrierte Teil in (6) wie

$$x^2 e^{-ax^2}.$$

*

Um dasselbe für (7) zu beweisen, wollen wir annehmen, daß zur mechanischen Beschreibung unseres Systems solche Koordinaten q_i gewählt sind, welche bei endlicher Energie des Systems endlich bleiben, entweder weil bei ihrer unbeschränkten Zunahme die potentielle Energie des Systems positiv unendlich wird, oder weil ihnen kinematisch feste Grenzen vorgeschrieben werden. Bekanntlich kann man den zweiten Fall auf den ersten zurückführen, indem man in den Ausdruck der potentiellen Energie solche Glieder einführt, welche im Bereich der kinematisch möglichen Werte der q_i verschwinden, beim Überschreiten der Grenzen aber unendlich werden. Wenn wir nun die Integration über den ganzen in Betracht kommenden Phasenraum bzw. etwas darüber ausführen, so wird auch in (7) der integrierte Teil verschwinden, falls wir noch die Voraussetzung machen, daß bei den Integrationsgrenzen $\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_i}\right)_0$ wie eine endliche Potenz von $\Re_0$ unendlich wird oder endlich bleibt.

Es werden also, wie man sich leicht aus (6) und (7) überzeugt, die Integrale J_i und J_i' identisch, und

$$\overline{\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \Re}{\partial \dot{a}_i}\right)_0} = \sum_i (J_i - J_i') = 0.$$

Somit erhalten wir aus (1)

$$\bar{A}_i^0 = -\int e^{\frac{\psi - \Re_0}{\varkappa}} \frac{\partial \Re_0}{\partial a_i} (dp)(dq), \tag{8}$$

woraus in bekannter Weise die zur rein statistischen Ableitung der thermodynamischen Analogien nötige Formel

$$\bar{A}_i^0 = -\frac{\partial \psi}{\partial a_i} \tag{9}$$

gefolgert werden kann.

Bei dem Bolzmannschen Verfahren, wo die Zustandsgrößen für die wahrscheinlichste Zustandsverteilung berechnet werden, verläuft die Rechnung ganz analog, nur hat man unter $\Re$ die Routhsche Funktion der „Moleküle", d. h. der statistischen Elemente des Gesamtsystems zu verstehen und die Summe der Einzelkräfte der Moleküle zu berechnen.

Die prinzipiell so schwierige Frage nach den Beziehungen zwischen den an einem Exemplar des vorgelegten Systems beobachteten zeitlichen Mittelwerten und den nach Gibbs oder Boltzmann berechneten statistischen Mittelwerten braucht in diesem Punkte der statistisch-thermodynamischen Betrachtungen nicht berührt zu werden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Über ein Mikropyrometerokular[1]).

Von **A. Goetz** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1926.)

Es wird die Konstruktion und die Meßmethode eines Mikropyrometerokulars beschrieben, das in Kombination mit dem normalen Mikroskop zur Pyrometrierung von Körpern sehr kleiner Ausdehnung (z. B. dünnen Drähten) dienen soll.

Bei verschiedenen früheren Untersuchungen[2]) wurde der Verfasser öfters vor die Aufgabe gestellt, die Temperaturen glühender dünner Drähte (Glühfäden in Elektronenröhren und Glühlampen, glühende Thermoelementschenkel) möglichst genau zu bestimmen. Da es außerdem notwendig war, die Einzelheiten des Objekts (Struktur, Ausdehnung usw.) dabei zu beobachten, so waren diejenigen strahlungspyrometrischen Methoden nicht anwendbar, welche — wie z. B. das Wannersche Pyrometer — die Helligkeit einer vom Objekt beleuchteten Fläche messen. Ebenso ist in diesem Falle der Gebrauch des Holborn-Kurlbaumschen Instruments mit sehr großen Meßfehlern behaftet, weil bei diesen kleinen Objekten die leuchtende Fläche und damit der Raum, innerhalb dessen sich der Vergleichsfaden mit dem Objekt überschneidet, so klein ist, daß man nicht die Möglichkeit hat, die Helligkeitsgleichheit zwischen beiden Fäden zu bestimmen. Wesentlich geeigneter erschien die Konstruktion der Henningschen[3])[4]) Mikropyrometer, bei deren Anwendung aber ihre Kostspieligkeit nnd ihr Umfang im Wege stand, während andererseits als Hauptzweck die Pyrometrierung von Objekten sehr kleiner Ausdehnung maßgebend war.

Um dem Bedürfnis nach einem solchen einfachen und daher wohlfeilen Spezialinstrument entgegenzukommen, hat der Verfasser ein Mikropyrometerokular konstruiert, das an Stelle des Okulars in jedes Mikroskop gesetzt werden kann und zusammen mit einem Mikroskopobjektiv gestattet, die Temperaturen sehr kleiner glühender Objekte zu messen. Burgess[5]) hat schon vor längerer Zeit ein ähnliches Instrument konstruiert, mit dem die Schmelzpunkte seltener Stoffe bestimmt werden

---

[1]) Vorgetragen auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig am 15. Februar 1926.

[2]) Unter anderem A. Goetz, Phys. ZS. **25**, 562, 1924.

[3]) F. Henning, ZS. f. Phys. **16**, 63, 1923.

[4]) Derselbe, ebenda **29**, 157, 1924.

[5]) G. K. Burgess, Phys. ZS. **14**, 158, 1913.

sollten, die nur in Bruchteilen von Milligrammen zur Verfügung standen. Beide Instrumente, wie auch das Henningsche, beruhen auf demselben Prinzip, doch weichen sie in der Konstruktion voneinander nicht unerheblich ab. Die Wirkungsweise ist folgende: Von dem glühenden Objekt entwirft das Mikroskopobjektiv ein Bild, das durch die untere Linse des Hughensschen Okulars in dieses hinein verlegt wird. An diese Stelle wird der Glühfaden einer geeichten Vergleichslampe gebracht, so daß sich dem Beobachter die Bilder der beiden glühenden Fäden zu decken scheinen. Da man es auf diese Weise leicht ermöglichen kann, daß durch geeignete Vergrößerung die beiden leuchtenden

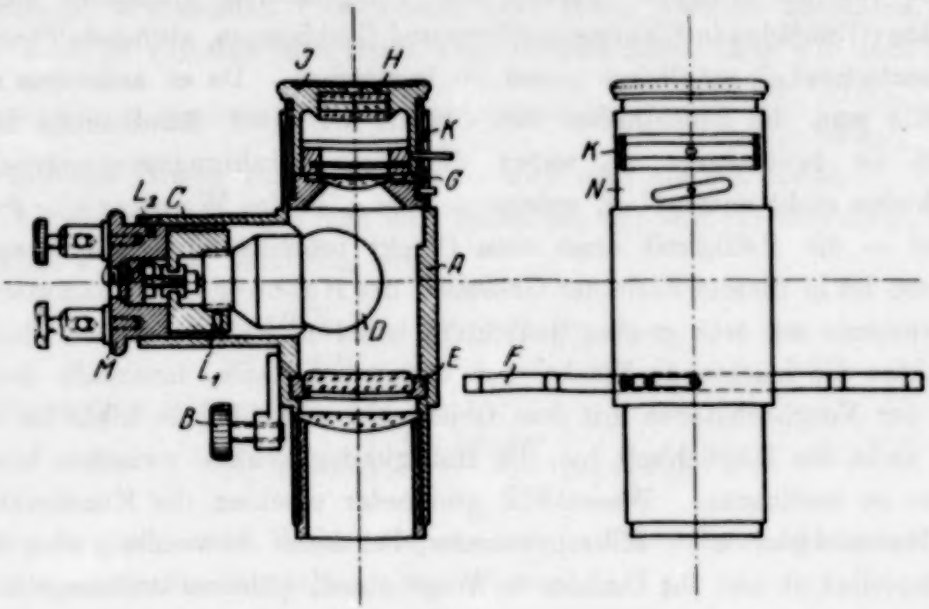


Fig. 1.

Flächen genügend breit auseinander gezogen werden, so lassen sich die beiden Helligkeiten sehr genau aufeinander abgleichen.

Fig. 1 zeigt den Schnitt durch das Okular. *A* ist der eigentliche Okulartubus, der an seinem unteren Ende soweit verjüngt ist, daß er in den normalen Mikroskoptubus paßt, wo er durch die Schraube *B* festgeklemmt werden kann. An *A* ist rechtwinklig ein zweiter Tubus *C* angesetzt, der den Sockel der Vergleichslampe aufnimmt. In dem oberen Teil von *A* ist die Frontlinse, Lichtfilter, Irisblende und Eintrittsblende angebracht. In *A* ist bei *E* ein wagerechter Schlitz eingefräst, der zur Aufnahme des Rauchglasschlittens *F* dient, welcher zwei verschieden starke Rauchgläser und eine unausgefüllte Öffnung besitzt. Durch eine Feder und Rasten wird die zentrale Stellung der Rauchgläser jeweils festgehalten.

Bei der Konstruktion des Instruments wurde die Bedingung an die Spitze gestellt, daß für den Beobachter die Überschneidungsflächen zwischen Objekt und Vergleichsfaden so groß als irgend möglich gehalten werden sollten, da hiermit die Genauigkeit der Messung aufs engste verknüpft ist. Nun ist aber einer starken Vergrößerung des Objekts dadurch eine Grenze gesetzt, daß bei steigender Vergrößerung durch das Objektiv der Objektabstand von dessen Frontlinse stark abnimmt. Da aber meistens der Objektabstand im Gegensatz zu mikroskopischen Untersuchungen hier recht groß (einige Zentimeter) sein muß, damit einerseits keine unzulässige Erwärmung des Objektivs verursacht wird und da andererseits meistens die glühenden Objekte durch eine Glaswand vom Objektiv getrennt sind, so ist die Objektivvergrößerung früh begrenzt. Mit Hilfe einer Vorsatzlinse (Henning) läßt sich zwar der Abstand vergrößern, doch schien die hierdurch bedingte konstruktive Umständlichkeit gegenüber einem einfachen langbrennweitigem Objektiv keinen Vorteil zu bringen. Es wurde daher der Weg gewählt, das entstandene Bild durch eine hohe Okularvergrößerung auf die erforderliche Breite auseinanderzuziehen, was wiederum eine starke Annäherung der Okularfrontlinse *G* an den Faden der Vergleichslampe bedingt. Hierdurch ist das Format der Glühbirne bestimmt, deren Form so gewählt ist, daß Spiegelbilder des Fadens nicht in das Gesichtsfeld fallen. Um die Glasbirne der Lampe nicht zu klein zu machen, wurde daher die Linse *G* unmittelbar über der Lampe angeordnet.

Die Erzeugung des roten monochromatischen Lichtes wurde durch ein dreifaches Schottsches Rotfilter F 4512 bei *H* erzielt. Diese Filter eignen sich nach Henning[1]) besonders gut für pyrometrische Zwecke, da das Intensitätsmaximum des durchgelassenen Lichtes sich nach kleinen Wellenlängen bei steigender Temperatur verschiebt, während bei höheren Temperaturen die vorgeschalteten Rauchgläser das umgekehrte Bestreben haben. Man erreicht dadurch eine teilweise Kompensation.

Da zur genauen Temperaturbestimmung die Erzielung völliger Parallaxenfreiheit zwischen den beiden Bildern erforderlich ist, so ist die Eintrittsblende *J* so klein als möglich gehalten. Über der Eintrittsblende ist eine (nicht gezeichnete) Augenmuschel angebracht, um dem Auge eine leichtere Akkommodationsmöglichkeit zu geben.

Sehr störend macht sich besonders bei höheren Temperaturen die Irradiation bemerkbar, welche im Verein mit der Blendung des Auges genaue Messungen unmöglich macht. Diese Störung ist durch eine Iris-

[1]) F. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 1915, S. 175. Derselbe, ZS. f. Phys. **30**, 285, 1924.

blende K vermieden, welche gestattet, nach der ersten rohen Einstellung das Bildfeld so einzuschränken, daß nur noch der Teil des Gesichtsfeldes zu sehen ist, in dem sich die Fäden überschneiden. Mit dieser Anordnung verbindet sich noch der Vorzug, daß bei der Messung die Fläche der Glaswand der Vergleichsbirne, welche vom Strahlenkegel während der

Fig. 2.

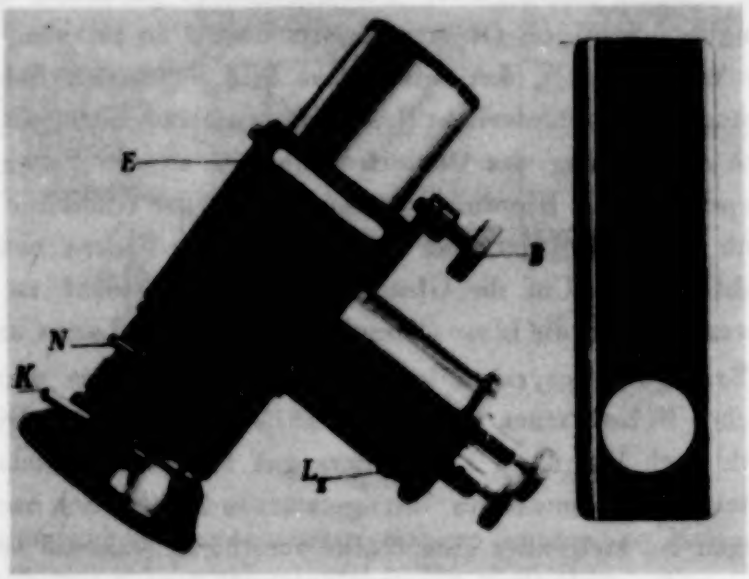


Fig. 3.

endgültigen Beobachtung durchdrungen wird, sehr klein ist, so daß Unregelmäßigkeiten im Glase nicht mehr störend wirken.

Der Vergleichsfaden ist ein in der üblichen Weise gealterter U-förmiger Kohlefadenbügel. Der Lampensockel ist durch die Stiftschraube L_1 in der Fassung fixiert; die zur optischen Achse senkrechte Einstellung der Ebene des Fadenbügels geschieht durch Verschiebung des Fassungskörpers M. Vor der Eichung wird M im Tubus C in der optimalen Lage durch L_2 fixiert. Die Anordnung des Glühfadens und der Blende ermöglicht ein leicht festzustellendes Kriterium für die Gleichheit der Helligkeiten. Während bei zu hoher Temperatur des Fadens sich dieser

hell vom Objekt abhebt — Fig. 2 (a), — und im umgekehrten Falle er als dunkler Halbkreis erscheint (b), so erblickt man in einem sehr eng begrenzten Temperaturintervall bei annähernder Gleichheit beider Helligkeiten eine schleifenartige Umschlingung des Objekts (c). Die Ursachen dieser Erscheinung sind offenbar sehr kleine Ungleichmäßigkeiten des Temperaturverlaufs auch in der Mitte des Fadenbügels. Unter der Voraussetzung, daß das Objekt über dem kleinen im Gesichtsfeld befindlichen Teile eine konstante Temperatur besitzt, ist die Stellung (c) ein sehr genaues Kriterium für Helligkeitsgleichheit, das ohne große Übung — wie zahlreiche Versuche ergaben — leicht reproduzierbar eingestellt werden kann.

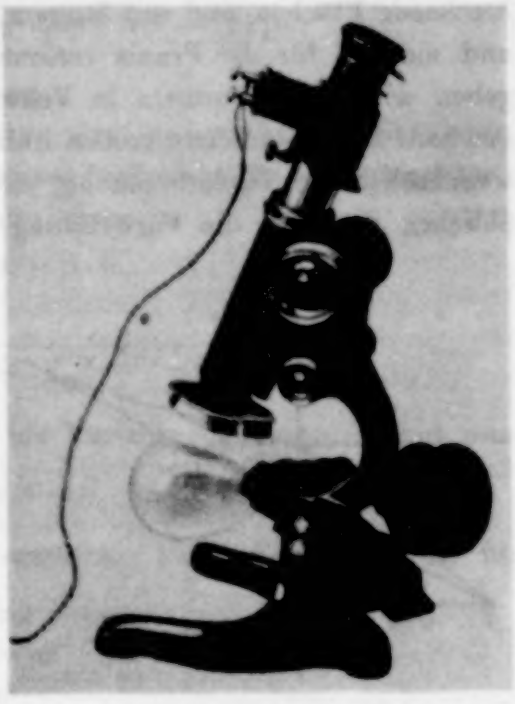


Fig. 4.

Die Korrektion des persönlichen Augenfehlers (die Messungen sind nur mit unbewaffnetem Auge möglich) geschieht durch Verschieben der Frontlinse im Tubus an der Führung *N*.

Die Bestimmung der Temperatur erfolgt durch die Messung des Lampenstromes mit einem Präzisionsamperemeter. Der Maximalstrom ist ungefähr 0,28 Amp., der ohne Rauchglas einer schwarzen Temperatur von ungefähr 1280° C entspricht. Der Meßbereich des ersten Rauchglases reicht bis etwa 1800°, der des zweiten bis etwa 3000°. Die Meßgenauigkeit beträgt unter normalen Umständen bei 1000° etwa $\pm$ 2°, bei 1500° etwa $\pm$ 6°, bei 2000° etwa $\pm$ 10°.

Fig. 3 zeigt die Ansicht des Instruments mit herausgezogenem und daneben liegendem Rauchglasschlitten. Fig. 4 läßt erkennen, wie die Messung der Temperatur an einer Kohlefadenlampe mit dem montierten Okular auszuführen wäre[1]).

Die Mittel zur Konstruktion des Instruments stammen von dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

[1]) Das Instrument kann von der Firma Spindler und Hoyer, Göttingen, bezogen werden.

Anwendung der Vektorrechnung auf die Durchrechnung optischer Systeme.

Von **E. Madelung** und **B. Gündel** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1926.)

Formeln für die Durchrechnung eines Lichtstrahlenganges durch brechende Flächen sind seit langem in der verschiedensten Art aufgestellt und auf die für die Praxis rationellste Form gebracht. Im folgenden geben wir solche Formeln in Vektorform. Wir glauben, daß diese ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen, erstens als Beispiele für die Anwendbarkeit der Vektorrechnung, zweitens, weil sie, im Gegensatz zu den üblichen Formeln, die Verwendung von logarithmisch-trigonometrischen

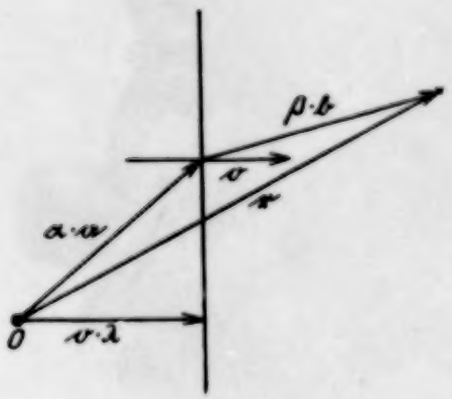


Fig. 1.

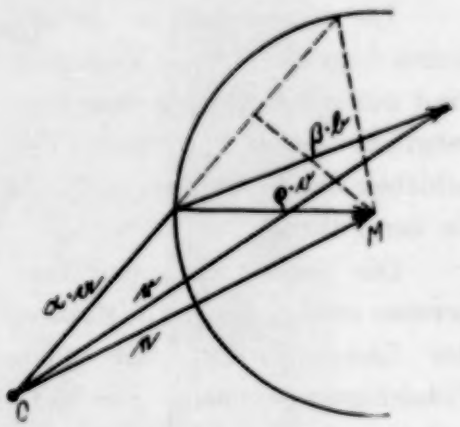


Fig. 2.

Tafeln nicht erfordern, sondern unmittelbar für die Benutzung der Rechenmaschine geeignet sind, besonders aber, weil sie die Durchrechnung eines an beliebig orientierten ebenen oder sphärischen Flächen gebrochenen Strahles gestatten, ohne daß unbequeme Überlegungen irgendwelcher Art wie bei der üblichen Methode anzustellen sind. Die etwas schwerfälligere Rechnung dürfte in solchen Fällen durch diesen Vorteil aufgewogen werden. Die Darstellung des speziellen Rechnungsganges würde zu weit führen, wir geben daher nur die allgemeinen Formeln. In Wirklichkeit rechnet man natürlich mit den Vektorkomponenten; die geschickte Wahl des Koordinatensystems ist wesentlich. Wir haben uns durch spezielle Rechnungen von der Brauchbarkeit der Methode überzeugt.

I. Brechungsgesetz in Vektorschreibweise. Ein Lichtstrahl mit dem Richtungsvektor a ($a^2 = 1$) werde an der Begrenzungsebene

eines Mediums vom relativen Brechungsindex n gebrochen. Setzt man den Richtungsvektor $\mathfrak{b}$ ($b^2 = 1$) des gebrochenen Strahles in der Form

$$\mathfrak{b} = s \cdot \mathfrak{o} + t \cdot \mathfrak{a}$$

an, worin $\mathfrak{o}$ ($o^2 = 1$) den mit $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ gleichweisenden Orthogonalvektor der Begrenzungsebene bedeutet, und bestimmt s und t so, daß

$$[\mathfrak{a}\,\mathfrak{o}]^2 = n^2 \cdot [\mathfrak{b}\,\mathfrak{o}]^2 \quad \text{und} \quad b^2 = 1$$

ist, so erhält man nach kurzer Rechnung

$$\mathfrak{b} = \frac{1}{n} \cdot \{\mathfrak{a} + \mathfrak{o}\,(\sqrt{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})^2 + n^2 - 1} - (\mathfrak{a}\,\mathfrak{o}))\}; \tag{1}$$

die Wurzel ist stets positiv zu nehmen.

II. Ortsvektor eines Punktes des gebrochenen Strahles. Der Punkt O des einfallenden Strahles sei Nullpunkt für den Ortsvektor $\mathfrak{r}$ eines Punktes des gebrochenen Strahles; dann ist

$$\mathfrak{r} = \alpha \cdot \mathfrak{a} + \beta \cdot \mathfrak{b}$$

und gemäß Gleichung (1)

$$\mathfrak{r} = \left(\alpha + \frac{\beta}{n}\right) \cdot \mathfrak{a} + \frac{\beta}{n} \{\sqrt{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})^2 + n^2 - 1} - (\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})\} \cdot \mathfrak{o}.$$

Will man die optische Weglänge l als Variable einführen, so hat man gemäß

$$l = \alpha + n\beta$$

den Skalar β durch $\beta = \dfrac{l - \alpha}{n}$ zu ersetzen. Unter Einführung der für das folgende naheliegenden Abkürzung

$$\frac{\beta}{n} = \frac{l - \alpha}{n^2} = \gamma$$

wollen wir schreiben

$$\mathfrak{r} = (\alpha + \gamma) \cdot \mathfrak{a} + \gamma \{\sqrt{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})^2 + n^2 - 1} - (\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})\} \cdot \mathfrak{o}; \tag{2}$$

wie sofort aus der Figur ersichtlich, ist $\alpha = \dfrac{\lambda}{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})}$, worin λ den Abstand des Punktes O von der brechenden Ebene bedeutet. Dies ist die Gleichung des gebrochenen Strahles mit γ als Laufparameter.

III. Lichtbrechung an einer Kugelfläche. Es sei ϱ der Radius der Kugelfläche, $\mathfrak{e}$ der Entfernungsvektor des Kugelmittelpunktes vom Nullpunkt O; wie unmittelbar der Figur 2 zu entnehmen, ist dann für eine dem Punkte O konvex zugekehrte Kugelfläche

$$\mathfrak{o} = \frac{\mathfrak{e} - \alpha\mathfrak{a}}{\varrho},$$

$$\alpha = (\mathfrak{e}\,\mathfrak{a}) - \varrho\,(\mathfrak{o}\,\mathfrak{a}),$$

$$\varrho\,(\mathfrak{o}\,\mathfrak{a}) = \sqrt{\varrho^2 - e^2 + (\mathfrak{e}\,\mathfrak{a})^2}.$$

Führt man diese Relationen in die Gleichungen (1) und (2) ein und setzt man zur Vereinfachung des Formelbildes

$$A = \frac{\alpha}{\varrho}\left\{\sqrt{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})^2 + n^2 - 1} - (\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})\right\},$$

so erhält man folgende Abhängigkeit der Vektoren $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{b}$ von den als gegeben bzw. als variabel zu betrachtenden Größen γ, $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{e}$:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r} &= \mathfrak{a}\cdot\big(\alpha - \gamma\,(A-1)\big) + \mathfrak{e}\cdot\frac{\gamma A}{\alpha},\\ \mathfrak{b} &= \frac{1}{n}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{A}{\alpha} - \mathfrak{a}\cdot(A-1)\right),\\ A &= \frac{\alpha}{\varrho}\left\{\sqrt{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})^2 + n^2 - 1} - (\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})\right\},\\ \alpha &= (\mathfrak{e}\,\mathfrak{a}) - \varrho\,(\mathfrak{o}\,\mathfrak{a}),\\ \varrho\,(\mathfrak{o}\,\mathfrak{a}) &= \sqrt{\varrho^2 - e^2 + (\mathfrak{e}\,\mathfrak{a})^2}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hierin sind alle Wurzeln positiv zu nehmen, für konkave Kugelflächen ist ϱ in den Ausdrücken für α und A negativ zu setzen; (wiederum ist $\mathfrak{o}$ als gleichweisender Vektor mit $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ aufgefaßt).

IV. Bestimmung des Schnittpunktes des an der Kugelfläche gebrochenen Strahles mit der $\mathfrak{e}$-Achse. Der Vektor $\mathfrak{r}_0$ dieses Schnittpunktes ist charakterisiert durch $\mathfrak{r}_0 \| \mathfrak{e}$; hierfür liefert (3)

$$\alpha - \gamma_0\,(A-1) = 0, \quad \gamma_0 = \frac{\alpha}{A-1}$$

und $\mathfrak{r}_0$ wird

$$\mathfrak{r}_0 = \mathfrak{e}\cdot\frac{A}{A-1} = B\cdot\mathfrak{e}, \quad \text{wobei} \quad \frac{A}{A-1} = B \tag{4}$$

gesetzt ist.

V. Bestimmung des Durchstoßungspunktes des an der Kugelfläche gebrochenen Strahles durch eine gegebene Ebene. Die Gleichung der Ebene, bezogen auf den abzubildenden Punkt O, ist

$$(\mathfrak{r}\,\mathfrak{f}) = p;$$

hierin ist $\mathfrak{f}$ ($f^2 = 1$) der Normalvektor der Ebene, p der Betrag des Abstandes derselben von O. Führt man $p = (\mathfrak{r}\,\mathfrak{f})$ in (3) ein, so erhält man

$$p = (\mathfrak{a}\,\mathfrak{f})\cdot\{\alpha - \gamma_d\,(A-1)\} + (\mathfrak{e}\,\mathfrak{f})\cdot\frac{\gamma_d A}{\alpha},$$

und das γ_d des gesuchten Durchstoßungspunktes wird

$$\gamma_d = \frac{p - \alpha\,(\mathfrak{a}\,\mathfrak{f})}{\frac{A}{\alpha}\cdot(\mathfrak{e}\,\mathfrak{f}) - (A-1)\cdot(\mathfrak{a}\,\mathfrak{f})};$$

das zugehörige $\mathfrak{r}_d$ ist gemäß (3)

$$\mathfrak{r}_d = \frac{1}{B\,.\,(\mathfrak{e}\mathfrak{f}) - \alpha\,.\,(\mathfrak{a}\mathfrak{f})} \cdot \{\mathfrak{a}\,.\,\alpha\,(B\,.\,(\mathfrak{e}\mathfrak{f}) - p) + \mathfrak{e}\,.\,B\,(p - \alpha\,.\,(\mathfrak{a}\mathfrak{f}))\}; \qquad (5)$$

hierin bedeutet wie in (4) $B = \dfrac{A}{A-1}$.

VI. Variation des Ausgangsvektors $\mathfrak{a}$. Die Formeln für Strahlenbüschel gewinnt man durch Variation des Vektors $\mathfrak{a}$ in (3) bei konstant gehaltenem $\mathfrak{e}$. Im Hinblick auf eine rechnerisch leichte Verwendbarkeit gibt man $\delta\mathfrak{r}$ und $\delta\mathfrak{b}$ wohl am besten in folgender Form an:

$$\left.\begin{aligned}
&\delta\mathfrak{r} = \alpha\,.\,\delta\mathfrak{a} + \left(\mathfrak{a} - \frac{\mathfrak{b}}{n}\right)\delta\alpha - \gamma\,.\,n\,\delta\mathfrak{b},\\
&n\,\delta\mathfrak{b} = \mathfrak{e}\,.\,\delta\left(\frac{A}{\alpha}\right) - (A-1)\,.\,\delta\mathfrak{a} - \mathfrak{a}\,\delta A,\\
&\delta A = \frac{A}{\alpha}\cdot\delta\alpha + \alpha\cdot\delta\frac{A}{\alpha},\ \left(= \frac{A}{\alpha}\,\delta\alpha\cdot\left\{1 - \frac{(\mathfrak{e}\,\mathfrak{a})}{\varrho\sqrt{(\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})^2 + n^2 - 1}}\right\}\right),\\
&\delta\left(\frac{A}{\alpha}\right) = \frac{A\,.\,(\mathfrak{e}\,\mathfrak{a})\,.\,\delta\alpha}{\varrho\,\alpha^2\sqrt{(\mathfrak{a}\,\mathfrak{o})^2 + n^2 - 1}},\\
&\delta\alpha = -\frac{\alpha\,.\,(\mathfrak{e}\,\delta\mathfrak{a})}{\varrho\,(\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})}.
\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Wir bemerken noch, daß, wie anschaulich evident und durch eine einfache Rechnung zu zeigen ist, stets $(\mathfrak{b}\,\delta\mathfrak{r}) = 0$ gilt.

VII. Sagittale und meridionale Strahlenbüschel und Schnittweiten. Für den sagittalen und meridionalen Schnitt spezialisiert sich die allgemein gültige Beziehung $(\mathfrak{b}\,\delta\mathfrak{r}) = 0$, d. h. $\mathfrak{b} \perp \delta\mathfrak{r}$ zu $\delta\mathfrak{b} \parallel \delta\mathfrak{r}$, wie man leicht aus (6) und (3) ersieht; denn für das meridionale Büschel werden die Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{r}$, $\delta\mathfrak{a}$, $\delta\mathfrak{b}$ und $\delta\mathfrak{r}$ komplanar, mithin wegen $(\mathfrak{b}\,\delta\mathfrak{r}) = 0$ $\delta\mathfrak{b} \parallel \delta\mathfrak{r}$; für das sagittale Büschel ist $\mathfrak{e} \perp \delta\mathfrak{a}$, also $(\mathfrak{e}\,\delta\mathfrak{a}) = \delta\alpha = \delta A = \delta\left(\dfrac{A}{\alpha}\right) = 0$ und gemäß (6) $\delta\mathfrak{r} \parallel \delta\mathfrak{b}$. Für die beiden Arten von Strahlenbüscheln ist demnach laut (6)

$$\alpha\,.\,\delta\mathfrak{a} + \left(\mathfrak{a} - \frac{\mathfrak{b}}{n}\right)\cdot\delta\alpha = \mu\,.\,\delta\mathfrak{b}, \qquad (7)$$

hierin ist μ noch zu ermitteln. Für die Vereinigungsweite ist

$$\delta\mathfrak{r} = (\mu + \gamma n)\,\delta\mathfrak{b} = 0;$$

das hieraus ermittelte γ ist in die Formel für $\mathfrak{r}$ in (3) einzusetzen.

Beim meridionalen Schnitt multipliziert man (7) skalar mit $\mathfrak{a}$ und erhält

$$\mu_m = \frac{n - (\mathfrak{a}\,\mathfrak{b})}{n\,(\mathfrak{a}\,\delta\mathfrak{b})}\cdot\delta\alpha$$

und mit Benutzung von (3) und (6) nach einiger Rechnung

$$\mu_m = \alpha \cdot \frac{n^2 - 1 + (\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})^2}{(\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})^2 - A}.$$

$\delta\,\mathfrak{r} = 0$ liefert $\gamma_m = -\frac{\mu_m}{n}$, und die meridionale Schnittweite wird

$$\mathfrak{r}_m = \mathfrak{a} \cdot \alpha \left\{1 - (A-1) \cdot \frac{n^2 - 1 + (\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})^2}{n\left(A - (\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})^2\right)}\right\} + \mathfrak{e} \cdot A \cdot \frac{n^2 - 1 + (\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})^2}{n\left(A - (\mathfrak{o}\,\mathfrak{a})^2\right)}.$$

Im Falle des sagittalen Schnittes versagt diese Methode, da hier gemäß (7) $(\mathfrak{a}\,\delta\,\mathfrak{b}) = 0$ ist, doch folgt aus $(\mathfrak{e}\,\delta\,\mathfrak{a}) = \delta\,\mathfrak{a} = \delta\,A = \delta\left(\frac{A}{\alpha}\right) = 0$ sowie aus (6) und (7) unmittelbar

$$\mu_s = -\frac{\alpha \cdot n}{A - 1},$$

und $\delta\,\mathfrak{r} = 0$ liefert die sagittale Schnittweite

$$\mathfrak{r}_s = \frac{A}{A-1} \cdot \mathfrak{e} = B \cdot \mathfrak{e} \quad \text{[vgl. Gleichung (4)]}.$$

VIII. Strahlengang durch mehrere brechende Flächen. Die Durchrechnung des Strahlenganges durch mehrere brechende Flächen erfolgt in der Weise, daß man einen Punkt des an der ersten der brechenden Flächen gebrochenen Strahles als Ausgangspunkt des durch die zweite Fläche gehenden Lichtstrahles wählt, den auf Grund der ersten Rechnung gewonnenen Vektor $\mathfrak{b}$ als das $\mathfrak{a}$ für die zweite Brechung auffaßt, den für die zweite Rechnung gültigen Vektor $\mathfrak{e}$ durch eine einfache Vektoraddition bzw. -subtraktion bestimmt und mit diesen neuen Größen dieselbe Rechnung durchführt wie bei der ersten Brechung. Dieses Verfahren wiederholt man von Fläche zu Fläche. Die Wahl des jeweils neuen Ausgangspunktes richtet sich nach dem betreffenden speziellen Problem.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr M. Herzberger macht uns auf seine Arbeit in der Central-Zeitung für Optik und Mechanik 1924, S. 193, aufmerksam, in der derselbe Gegenstand in etwas abweichender Weise behandelt ist.

Über den Brechungsexponenten von Röntgenstrahlen.

Von **W. Ehrenberg** und **H. Mark** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 25. März 1926.)

Es wurde die Frequenzabhängigkeit des Brechungsexponenten untersucht und gefunden, daß er in der Umgebung der Absorptionskante anomales Verhalten zeigt, das aber mit der Ewaldschen Dispersionsgleichung nicht in Übereinstimmung ist, sondern auf die Gültigkeit eines anderen Dispersionsgesetzes hinweist.

Die Frequenzabhängigkeit des Brechungsexponenten für Röntgenstrahlen ist zuerst von Bergen Davis[1]), M. Siegbahn[2]) und seinen Mitarbeitern in einer Reihe wichtiger Arbeiten experimentell studiert worden. Dabei hat sich ergeben, daß sich die Abweichung des Brechungsindex von 1 durch eine der Lorentz-Planckschen Dispersionsformel analog gebaute Gleichung annähernd richtig wiedergeben läßt, wenn man an Stelle von ν_e die Absorptionskantenfrequenzen der betreffenden Atomarten einsetzt und eine Primärfrequenz ν anwendet, die beträchtlich höher ist als die der Kante. Die Absorptionskante wird also für die Wiedergabe der Dispersion wie eine optische Resonanzfrequenz behandelt, obwohl sie sich bei der Absorption wesentlich anders verhält. Im Hinblick auf den großen Unterschied, der zwischen einer Absorptionskante und einer Resonanzlinie besteht, schien es uns von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob die einfache Planck-Lorentzsche Dispersionsformel auch noch ausreicht, die Verhältnisse dann richtig wiederzugeben, wenn die eingestrahlte Frequenz ν sehr nahe an der kurzwelligen Seite der Kante liegt — also im Gebiet der anomalen Dispersion — und wie sich der Brechungsindex für zwei Frequenzen verhält, von denen die eine nur um wenige X-Einheiten höher ist als die Kante, die andere aber etwa um dieselbe Zahl von X-Einheiten niedriger ist.

Zur Messung des Brechungsindex bedienten wir uns folgender Methode: Nach der Darwin-Ewaldschen Theorie[3]) der Röntgeninter-

---

[1]) Bergen Davis und R. v. Nardroff, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**. 60, 384, 1924; R. v. Nardroff, Phys. Rev. **24**, 143, 1924.

[2]) M. Siegbahn, Journ. de phys. et le Radium **7**. 7. 1925, p. 6; auch Nature **115**, Jan. 1925, ferner E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923; Ann. d. Phys. **54**, 519, 1917; A. Larsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **19** A, Nr. 14, 1925.

[3]) G. H. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315, 675, 1914; P. P. Ewald; Ann. d. Phys. **49**, 1, 117, 1916; **54**, 519, 1918.

ferenzen ist die Winkelbreite der an einem idealen Kristall reflektierten monochromatischen Strahlung in erster Näherung gegeben durch:

$$1-\mu=\delta=-\frac{1}{\Omega}=\frac{e^2}{2\pi m}\sum^{i}\frac{N_i}{\nu^2-(\nu_e^i)^2}. \qquad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

$e = 4{,}77\,.\,10^{-10}$ elektrostatische Einheiten,
$m = 8{,}98\,.\,10^{-28}$ g,
$c = 3\,.\,10^{10}$ cm sec^{-1},
N_i = Zahl der Resonatoren der i-ten Sorte im cm^3,
ν_e^i = Eigenfrequenz der i-ten Resonatorensorte.

Diese Winkelbreite ist also direkt proportional der Abweichung δ des Brechungsexponenten μ von 1, sie läßt sich dann messen, wenn man sehr gute Kristalle ohne Mosaikstruktur zur Verfügung hat und die Verbreiterung der Reflexion mit zunehmender Entfernung mißt. Bergen Davis und Siegbahn bestimmten den Brechungsindex durch Untersuchung der Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz, wobei die halbe Breite des durch (1) gegebenen Bereiches der Totalreflexion als Abweichung in Erscheinung tritt [1]).

Wenn auch die Siegbahn-Bergen Davissche Methode sicher eine höhere Präzision in der Messung des Brechungsexponenten gewährt, schien es uns doch nicht überflüssig, durch direkte Messung der Reflexionsbreite einen Beitrag zur Frage der annomalen Dispersion im Röntgengebiet zu erbringen. Voraussetzung für die von uns gewählte Art der Bestimmung von δ war das Vorhandensein eines möglichst idealen Kristalls der zu untersuchenden Substanz: ein solcher lag in Form eines ZnS-Tetraeders von etwa 2 mm Kantenlänge vor, dessen eine (111)-Fläche recht gut ausgebildet war. Bei der Reflexion von Mo $K\alpha$-Strahlung ergab sie an verschiedenen Stellen in erster Ordnung Reflexionsbreiten, die miteinander recht gut übereinstimmten.

An dieser Fläche wurde nun ein etwas divergentes Bündel von Röntgenstrahlen reflektiert, das von einer Wolframantikathode stammte. Diese Strahlung enthält im wesentlichen folgende Wellenlängen:

W $L\alpha_2$ 1484,5 X-E.
W $L\alpha_1$ 1473,5 „
W $L\beta_1$ 1279,2 „
W $L\beta_3$ 1260,0 „
W $L\beta_2$ 1241,9 „

[1]) Vgl. besonders P. P. Ewald, ZS. f. Phys. **30**, 1, 1924.

Da die Absorptionskante des Zinks bei 1280,0 liegt [1]), waren in der Strahlung drei Linien vorhanden, die ein wenig härter sind als die fragliche Absorptionskante, darunter eine (W $L\beta_1$), die der Kante bis auf etwa 1 X-E. nahekommt, während das $L\alpha$-Dublett ziemlich weit nach der langwelligen Seite von der Kante entfernt liegt. Diese Linien sind von der Kante bereits recht weit entfernt und konnten nur dann gleichzeitig mit den anderen auf eine Platte gebracht werden, wenn die Konvergenz der einfallenden Strahlung groß genug war. Dies wurde dadurch erreicht, daß der Kristall sehr nahe an den Brennfleck der Antikathode herangebracht und unmittelbar vor ihm eine feine Spaltblende angebracht wurde. Dann wurden zwei Aufnahmen gemacht, eine in geringerer und eine in größerer Entfernung, und die Verbreiterung der von den verschiedenen Wellenlängen hervorgebrachten Linien vermessen; diese Verbreiterungen ergaben — durch die Differenz der Entfernungen dividiert — die Winkelbreite der Reflexionen.

Hierbei ergaben sich für die oben aufgezählten Linien die in der Tabelle 1 zusammengestellten δ-Werte.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Linie	Wellenlänge in X-E nach M. Siegbahn	$\delta \cdot 10^{-6}$ berechnet nach (1)			$\delta \cdot 10^{-6}$ gefunden [2])
		Normaler Beitrag	Anomaler Beitrag	Gesamtwert	
W $L\alpha_2$ . . .	1484,5	11,2	— 1,33	9,9	9,5
W $L\alpha_1$ . . .	1473,5	11,0	— 1,50	9,5	9,3
W $L\beta_1$ . . .	1279,2	8,28	+ 308	316	$\sim$ 5,0
W $L\beta_3$ . . .	1260,0	8,00	11,2	19,2	6,0
W $L\beta_2$ . . .	1241,9	7,78	5,84	13,62	6,2

Ehe auf sie näher eingegangen werden kann, müssen einige Bemerkungen über mögliche Fehler und ihre Vermeidung eingeschoben werden.

1. Die Meßgenauigkeit wäre höher, wenn der Spalt vor dem Kristall durch ein feines Loch ersetzt würde, da eine einfache geometrische Überlegung zeigt, daß durch die Anwendung eines Spaltes die Breite gefälscht werden kann, wenn der Spalt nicht genau justiert ist, eine Fälschung, die sich allerdings nur auf die absoluten Breiten, aber

[1]) B. Walter, ZS. f. Phys. **30**, 350, 1924. Herrn Prof. M. Siegbahn verdanken wir die freundliche briefliche Mitteilung, daß der Wert 1296 nicht zutrifft, sondern durch einen Wert in der Nähe von 1280 zu ersetzen ist.

[2]) Für die Absolutwerte von δ ist die Genauigkeit der Angaben gering; der Gang von δ als Funktion der Frequenz ist jedoch von den Fehlern, die bei der Messung der Absolutwerte in Frage kommen, frei.

nicht auf die Breitenunterschiede benachbarter Linien beziehen kann. Andererseits erhöht aber die Lochblende die Belichtungszeit beträchtlich, und es ist ferner nicht möglich, mit dem Loch so nahe an den Kristall heranzugehen, wie man es mit einem Spalt nach der Seemannschen Methode tun kann, so daß also bei gleich beleuchteter Kristallfläche der Winkelbereich, in dem die Strahlung auffällt, verringert wird. Aber gerade die Tatsache, daß mehrere am selben Kristall reflektierte Linien, die auf einer Platte relativ nahe beisammenliegen und doch je nach ihrer Wellenlänge verschiedene Winkelbreiten besitzen, schien uns eine recht deutliche qualitative Illustrierung der anomalen Dispersion zu sein.

2. Es ist zu berücksichtigen, daß die natürliche Breite der verschiedenen Emissionslinien von vornherein verschieden sein könnte und hierdurch den gefundenen Effekt vortäuscht. Diese Möglichkeit erscheint uns aber im Hinblick auf die getroffene Wahl der miteinander zu vergleichenden Linien sehr gering: es wurden nur $L\alpha$ und $L\beta$-Linien des Wo miteinander verglichen, deren Eigenbreiten wohl einander sehr ähnlich sein dürften. Trotzdem schien es uns zweckmäßig, diesen Einwurf auch noch experimentell zu prüfen. Hierzu wurde die von der erwähnten Antikathode ausgehende Strahlung an einem ausgesucht guten Calcitkristall reflektiert und wiederum durch Messung der Verbreiterung die Reflexionsbreiten der verschiedenen Linien miteinander verglichen: sie waren diesmal innerhalb der Fehlergrenzen gleich breit, was auch sein muß, wenn ihre Eigenbreiten gleich sind, weil die im $CaCO_3$ vorhandenen Eigenfrequenzen weit von allen verwendeten Frequenzen entfernt liegen: man befindet sich hier im Gebiet normaler Dispersion.

3. Es ist ferner darauf Rücksicht zu nehmen, daß bei der Reflexion eines divergenten Bündels die verschiedenen Linien an verschiedenen Stellen der reflektierenden Ebene zur Reflexion gelangen. Nun weiß man nicht, welche Inhomogenität die reflektierende Ebene in sich zeigt; es wäre möglich, daß gerade die fraglichen Linien an besonders guten oder schlechten Stellen reflektiert werden und daher durch Kristallfehler verschmälert oder verbreitert erscheinen. Um von dieser Gefahr frei zu werden, haben wir einen Versuch mit konvergentem Licht nach der Seemannschen Schneidenmethode gemacht, bei dem der Kristall mit der Schneide so nahe an der Antikathode war, daß der Konvergenzbereich des Lichtes zur Reflexion aller gewünschten Linien hinreichte; der Durchmesser des Brennflecks betrug auf die Blickrichtung projiziert etwa 2 mm; die Entfernung Schneide—Brennfleck war etwa 22 mm; der Konvergenzwinkel also etwa 6^0. Wenn die Schneide nahe am Kristall

liegt — es wurde ein Spalt von etwa 0,05 mm offen gelassen —, werden fast nur die an dem der Schneide unmittelbar gegenüberliegenden Teil der Fläche gespiegelten Strahlen passieren können, so daß alle Linien praktisch an derselben Stelle reflektiert werden.

Bei dieser Anordnung erhielten wir Zahlen für die δ-Werte der Wo L-Linien, die mit den in Tabelle 1 angegebenen im wesentlichen übereinstimmten. Auch ergab eine Prüfung des Zn-Kristalles mit Mo und Rh-Strahlung, daß bei derartigen Aufnahmen nach der Schneidenmethode keine wesentlichen Breitenunterschiede durch Kristallfehler zustande kommen. Nur wenn man an zwei makroskopisch deutlich verschiedenen Stellen der (111)-Fläche reflektiert, erhält man Schwankungen, deren Größe aber auch den gefundenen Effekt nicht vortäuschen könnte.

4. Beim Vergleich der Verbreiterung verschiedener Linien ist darauf zu achten, daß die Intensität der Linien in allen Fällen von derselben Größe sein muß. Will man z. B. die Verbreiterungen des $L\alpha$-Dubletts und der $L\beta$-Gruppe des Wo auf zwei Platten (einer in kurzer Entfernung und einer in großer Entfernung aufgenommen) miteinander vergleichen, so wäre das nicht möglich, da das $L\alpha$-Dublett intensiv, die $L\beta$-Linien aber verhältnismäßig schwach sind. Um dies auszugleichen, wurden durch eine dünne Bleifolie nach einem Teil der Expositionszeit die α-Linien abgedekt, so daß sie nach dem Entwickeln etwa dieselbe Intensität hatten wie die β-Linien. Der an sich ziemlich beträchtliche Intensitätsunterschied zwischen $L\beta_1$ und $L\beta_2$ bzw. $L\beta_3$ wurde durch die starke Absorption von $L\beta_1$ in der Zinkblende annähernd ausgeglichen. Beim Vergleich der Verbreiterungen auf verschiedenen Platten wurden die Expositionszeiten stets so gewählt, daß ähnliche Schwärzungsgrade resultierten. Auch die Dauer des Entwickelns, die Konzentration und Temperatur des Entwicklers wurden möglichst konstant gehalten.

Als Ergebnis der mitgeteilten Versuche läßt sich also hinstellen: Der Brechungsexponent der Zinkblende für Röntgenstrahlen zeigt in der Umgebung der Absorptionskante des Zinks ein anomales Verhalten.

Die Einzelheiten dieses anomalen Verhaltens weichen aber von den nach der Ewaldschen Theorie zu fordernden merklich ab, ein Umstand, der trotz der geringen Genauigkeit der in Tabelle 1 enthaltenen gemessenen Werte doch recht deutlich hervortritt.

Maßgebend für die Größe von δ ist nach Gleichung (1) eine Summe von so vielen Gliedern, als es voneinander verschiedene ν_e in dem be-

treffenden Kristall gibt. Wenn die Eigenfrequenz einer bestimmten herausgegriffenen Oszillatorensorte im optischen oder im ultravioletten Gebiet liegt, ist ν_e etwa 1000- bis 100 mal kleiner als ν und das Quadrat von ν_e fällt neben ν^2 völlig fort. Aber auch bei den weicheren Röntgenlinien kommt dieses Glied neben dem ν^2 nur wenig zur Geltung.

So haben z. B. bei der Zinkblende die beiden K-Elektronen des S eine Eigenfrequenz ν_e von etwa $5{,}6 \cdot 10^{17}$, während die Frequenz der W $L\,\beta_1$-Linie etwa $2{,}36 \cdot 10^{18}$ ist, ν_e^2 ist daher nur etwa 5 Proz. von ν^2, noch weniger macht dieses Glied bei den L-Elektronen des Zinks aus, deren Wellenlängen im Gebiet von 10 bis 13 Å liegen, so daß die Quadrate ihrer Frequenzen nur etwa 1 Proz. von ν^2 sind.

Man ist daher berechtigt, die Summe auf der rechten Seite der Gleichung (1) in zwei Teile zu zerlegen, in einen Teil, der den Beitrag aller jener Elektronen zusammenfaßt, deren Eigenfrequenzen soweit nach der optischen Seite von der einfallenden Frequenz entfernt liegen, daß sie vernachlässigt werden können; sie befinden sich im Gebiet der normalen kurzwelligen Dispersion und tragen den Teil

$$T_1 = \frac{N}{\nu^2}$$

(hier ist δ positiv, μ also kleiner als 1)

bei, wenn N ihre Anzahl ist. Der andere Teil der Summe ist der von den Elektronen gelieferte Beitrag, deren Eigenfrequenz ν_e nahe an der eingestrahlten Frequenz ν liegt, die sich also im anomalen Teil ihrer Dispersionskurve befinden; er beträgt

$$T_2 = \sum_i \frac{N_i}{\nu^2 - (\nu_e^i)^2}.$$

Im Falle der Zinkblende ist $N = 44$ und i läuft von 1 bis 2, da nur die beiden K-Elektronen des Zinks anomal streuen. Nach P. P. Ewald berechnet sich auf diese Weise die Abweichung δ des Brechungsexponenten μ von 1 zu

$$\delta = \lambda^2 \left(\frac{9{,}32 \cdot 10^{-7}}{\lambda_e^2 - \lambda^2} + 1{,}25 \cdot 10^{10} \right)$$

für $\lambda < \lambda_e$, also auf der harten Seite der Kante ist δ positiv, μ also kleiner als 1, während für $\lambda > \lambda_e$ δ negativ und μ größer als 1 wird.

Man erkennt aus der Formel, daß bei großer Entfernung von ν nach der harten Seite die 44 normal dispergierenden Elektronen den Hauptteil zu δ beitragen, der positives Vorzeichen besitzt; erst wenn man sich der Kante stark nähert, wird der zweite Term T_2 wegen des Kleinwerdens

von $\lambda_e^2 - \lambda^2$ sehr groß und überwiegt in großer Nähe von λ_e den anderen Term ganz beträchtlich. In allernächster Nähe der Kante — wo z. B. die $WL\beta_1$-Linie liegt — müßte dieser Term etwa 50 mal so groß werden als der „normale", d. h. der Brechungsexponent müßte enorm ansteigen. Auf der anderen (weichen) Seite der Kante wird der anomale Term negativ, da jetzt $\nu_e^2 > \nu^2$ wird; es bestimmt also jetzt die Differenz der beiden Summanden den Wert von δ.

Geht man mit der primären Wellenlänge weit in das weiche Gebiet jenseits der Kante hinein, so kann man ν^2 neben ν_e^2 in T_2 vernachlässigen und δ wird gegeben durch

$$T_1 + T_2 = -\frac{N}{\nu^2} + \frac{N_i}{\nu_e^2}.$$

Da N_i klein gegen N, wird auch hier δ durch den Term T_1 allein bestimmt.

Wenn auch die in Tabelle 2 enthaltenen Zahlen nur ein sehr spärliches Beobachtungsmaterial darstellen, so wird man doch darauf geführt, daß zwar in der Umgebung der Absorptionskante des Zinks ein anomales Verhalten vorliegt, welches aber nicht dem von der Gleichung (1) geforderten entspricht.

Noch deutlicher zeigte dies ein mit der L-Serie des Au angestellter Versuch. Das $L\alpha_2$-Dublett besteht aus den beiden Linien

$$L\alpha_2\ \lambda = 1284{,}9\ \text{X-E.},$$
$$L\alpha_1\ \lambda = 1273{,}6\ \text{X-E.},$$

die so sind, daß die Kante des Zn beiläufig in der Mitte zwischen beiden liegt. Nach Gleichung (1) müßte δ auf der hartwelligen Seite durch das einsinnige Zusammenwirken von T_1 und T_2 zustande kommen, während es auf der anderen Seite durch die Differenz $T_1 - T_2$ bestimmt wird. Die Winkelbreiten der beiden Au $L\alpha$-Komponenten mußten also bei der Reflexion an ZnS ziemlich verschieden sein, wenn das Verhalten von δ merklich durch eine der Gleichung (1) analog gebaute Dispersionsgleichung geregelt wird. Der Versuch ergab aber keinen wesentlichen Unterschied in den δ-Werten dieser beiden Linien; die Anomalität ist also eine andere als im Falle optischer Resonanzstellen. Dies ist wohl verständlich, wenn man nicht nur eine bestimmte Frequenz — die Frequenz der Absorptionskante — als Eigenfrequenz zu setzen hat, sondern da sich nach der kurzwelligen Seite hin eine kontinuierliche Reihe von Eigenfrequenzen an die Kantenfrequenz anschließt, die man im Rahmen der klassischen Theorie durch ihre Frequenzzahlen, ihre Dämpfungs-

konstanten und durch die Zahl der ihnen zukommenden virtuellen Oszillatoren charakterisieren kann. Es soll aber an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden, unter dieser schon von verschiedenen Seiten gemachten Annahme[1]) eine Dispersionsgleichung abzuleiten, die sich den experimentellen Werten besser anschließt als die Gleichung (1), da man an dem bisher vorliegenden geringen Zahlenmaterial wohl noch keine verläßliche Prüfung einer Theorie durchführen kann. Die vorliegende Notiz sollte nur ein kurzer Hinweis auf die Notwendigkeit einer Revision der Gleichung (1) sein.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für die Mittel, welche diese Untersuchung ermöglicht haben, zu bestem Dank verpflichtet.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

---

[1]) Zum Beispiel H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

Bemerkung zur Arbeit von C. Schaefer und B. Philipps: Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel[1]).

Von **David M. Dennison**, zurzeit in Kopenhagen.

(Eingegangen am 5. Juni 1926.)

C. Schaefer und B. Philipps haben kürzlich in dieser Zeitschrift einige sehr interressante Resultate einer Untersuchung über das ultrarote Spektrum von CO_2 veröffentlicht, worüber ich einige kleine Bemerkungen machen möchte.

Die Beziehung der von den genannten Verfassern gefundenen Resultate zu einem möglichen mechanischen Modell des CO_2-Moleküls wurde in der erwähnten Arbeit schon ausführlich diskutiert. Der Zweck der folgenden Bemerkungen ist es nur, auf einige Punkte hinzuweisen, die teils als weitere Stütze für dieses Modell angesehen werden können, teils aber einige Schwierigkeiten für die theoretische Interpretation des ultraroten Spektrums von CO_2 darzubieten scheinen, deren vollständige Klärung nicht gelungen ist.

Über die Struktur der von Schaefer und Philipps sowie von Barker[2]) beobachteten Banden lassen sich mittels des Korrespondenzprinzips gewisse Schlüsse ziehen. Die Frequenzen in dem Schwingungsspektrum eines Moleküls, das wie CO_2 aus drei Atomen besteht, sind bekanntlich aus drei Grundfrequenzen zusammengesetzt, die nach Schaefer und Philipps in CO_2 die folgenden Werte haben:

$$\nu_1 = 2{,}75\,\mu,$$
$$\nu_2 = 4{,}25\,\mu,$$
$$\nu_3 = 14{,}88\,\mu.$$

Der Verfasser hat früher[3]) durch eine theoretische Abschätzung der Intensitäten der Schwingungsbanden zu zeigen versucht, daß nur dasjenige der von Bjerrum vorgeschlagenen Modelle in Betracht kommen dürfte, bei dem die Entfernung der beiden Sauerstoffatome groß ist im Vergleich mit der Entfernung des Kohlenstoffatoms von der Verbindungslinie dieser Atome. (Siehe Fig. 7 in der genannten Arbeit von Schaefer und

---

[1]) C. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.
[2]) E. F. Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.
[3]) D. M. Dennison, Phil. Mag. (7) **1**, 195, 1926.

Philipps). Zu demselben Schluß sind auf andere Weise auch Schaefer und Philipps gelangt.

Eine genauere Analyse der bei diesem Modell möglichen Schwingungen zeigt nun, daß ν_2 einer Schwingung entspricht, bei der das elektrische Moment des Moleküls parallel der Verbindungslinie der Sauerstoffatome schwingt, während bei ν_1 und ν_3 die Schwingung zu dieser Richtung senkrecht ist. Wenn wir die Wechselwirkung von Rotation und Schwingungsbewegung vernachlässigen, so ergibt sich auf Grund des Korrespondenzprinzips das folgende Bild der von der Rotation herrührenden Aufspaltung des Schwingungsspektrums. In der zu ν_2 gehörenden Bande darf sich die Quantenzahl m_0, welche zu der Rotation um die Verbindungslinie der Sauerstoffatome gehört, nicht ändern. Diese Bande wird deshalb einen ähnlichen Charakter haben müssen wie die zu zweiatomigen Molekülen gehörigen Banden. Nur muß man im allgemeinen das Auftreten eines Nullzweiges erwarten, da die der zweiten Rotationsquantenzahl m entsprechende Bewegung hier keine einfache Rotation, sondern eine Präzessionsbewegung sein wird. Man kann indessen zeigen, daß die totale Intensität des Nullzweiges in diesem Falle gering sein muß im Vergleich zu den beiden anderen Zweigen. Bei einer Dispersion, wo die letzteren Zweige nicht in Einzellinien aufgelöst sind, müßte also die Bande als ein gewöhnliches Bjerrumdublett erscheinen. was mit den Beobachtungen völlig übereinstimmt.

In den zu ν_1 und ν_3 gehörenden Banden muß man dagegen annehmen, daß die Quantenzahl m_0 sich stets um ± 1 ändert, wogegen für die Quantenzahl m Übergänge erlaubt sind, bei denen $\Delta m = \pm 1$ oder 0 ist. Da nun die zu m_0 gehörende Aufspaltung sehr groß ist im Vergleich zu der zu m gehörenden Aufspaltung (wegen der Kleinheit des Trägheitsmoments um die Verbindungslinie der Sauerstoffatome) wird man erwarten, daß diese Banden aus einer Reihe von Absorptionsgebieten bestehen, die den verschiedenen Werten und Übergängen der Quantenzahl m_0 entsprechen. Jedes dieser Gebiete muß ferner aus einem positiven und einem negativen Zweige bestehen, die den entsprechenden Zweigen bei ν_2 völlig ähnlich sind. Hier muß man aber außerdem die Anwesenheit eines Nullzweiges erwarten, denn aus einer Abschätzung der Amptituden in der Bewegung ergibt sich deren Intensität als annähernd gleich der Summe der Intensitäten der übrigen beiden Zweige.

Bei der Bande ν_1 haben die Messungen von Schaefer und Philipps und von Barker die Anwesenheit von zwei Absorptionsgebieten von annähernd gleicher Intensität ergeben. Nehmen wir m_0 als ganzzahlig

an, so werden wir diese Gebiete den beiden Übergängen $0 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 0$ der Zahl m_0 zuordnen, während bei halbzahligem m_0 die folgenden Übergänge in Betracht kommen $^1/_2 \rightarrow {}^3/_2$ und $^1/_2 \rightarrow -{}^1/_2$[1]). Nach der Theorie wird nun die relative Intensität der zu den verschiedenen m_0-Übergängen gehörigen Absorptionsgebiete wesentlich durch die Anzahl von Molekülen in dem Anfangszustand bestimmt. Es würde also der Übergang $1 \rightarrow 2$ ungefähr der gleichen Intensität entsprechen wie der Übergang $1 \rightarrow 0$. In diesem Falle müßte man also eher drei als zwei Absorptionsgebiete erwarten. Bei halben Quantenzahlen müßte man wohl wenigstens vier Absorptionsgebiete erwarten, denn nimmt man an, daß das absorbierende Gas, wie dies bei den betreffenden Messungen unzweifelhaft der Fall war, sich annähernd im Temperaturgleichgewicht befindet, so würden die Übergänge $^3/_2 \rightarrow {}^1/_2$ und $^3/_2 \rightarrow {}^5/_2$ einer etwa halb so großen Intensität entsprechen wie die obengenannten Übergänge $^1/_2 \rightarrow {}^3/_2$ und $^1/_2 \rightarrow -{}^1/_2$. Es dürfte zurzeit schwer zu entscheiden sein, ob diese Abweichung der Theorie von dem experimentellen Befund von experimentellen Schwierigkeiten, die sich der Beobachtung der fehlenden Absorptionsgebiete in den Weg stellen, herrührt, oder ob wir hier die Gültigkeitsgrenze der einfachen Theorie des CO_2-Spektrums überschritten haben, die ja besonders durch die Vernachlässigung der Wechselwirkung der schnellen Rotation um die Verbindungslinie der Sauerstoffatome mit der Schwingung sowieso nur als eine erste Annäherung zu betrachten ist.

Jedes der beiden Absorptionsgebiete der Bande ν_1 ist nach Schaefer und Philipps ein stark asymmetrisches Dublett. Es liegt nahe, dies dadurch zu erklären, daß der Nullzweig, der auf Grund der einfachen Theorie aus einer einzigen starken Linie in der Mitte zwischen dem positiven und negativen Zweige bestehen sollte, auf Grund der obengenannten Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung in getrennte (aber in dem Versuch nicht aufgelöste) Linien aufgespalten wird, die sich dem positiven Zweige überlagern.

Nach der Theorie sollte, wie erwähnt, die Bande ν_3 eine ähnliche Struktur aufweisen wie ν_1. Obgleich auch hier zwei Absorptionsgebiete

---

[1]) In einer Arbeit, die bald in Physical Review erscheinen wird, hat der Verfasser das Problem der Rotation von axialsymmetrischen Molekülen mittels der Heisenbergschen Quantenmechanik behandelt. Es ergab sich hierbei, daß man in dieser Weise nicht entscheiden kann, ob m_0 ganz- oder halbzahlig ist. Jedenfalls darf aber keine Lücke in der Mitte bestehen. Dies bedeutet, daß das Trägkeitmoment um die Verbindungslinie der Sauerstoffatome auf Grund der Daten von Schaefer und Philipps ungefähr gleich $0{,}5 \cdot 10^{-40}$ sein muß.

beobachtet wurden, sind jedoch die Intensitäten dieser beiden Absorptionsgebiete sehr verschieden. Weiter ist eine Dublettstruktur nur bei dem langwelligeren Absorptionsgebiet beobachtet worden, und es ist hier auch der Dublettabstand, der ja bei gegebener Temperatur, wenn man von der Verbreiterung des Nullzweiges absieht, nur von dem Trägheitsmoment um eine zur Verbindungslinie der Sauerstoffatome senkrechte Achse abhängen sollte, bedeutend geringer als bei ν_1. Diese eigentümlichen Verhältnisse lassen sich offenbar nicht auf Grund der einfachen Theorie erklären. Es ist deshalb von Interesse, daß man auch theoretisch hier bedeutend größere Abweichungen als bei ν_1 erwarten muß. Denn erstens ist hier die Amplitude der Schwingung von derselben Größenordnung wie die Entfernung des Kohlenstoffatoms von der Verbindungslinie der Sauerstoffatome (etwa $^1/_2$ dieser Entfernung, wenn die Schwingungsquantenzahl gleich 1 ist), zweitens ist die Frequenz der Rotation um diese Linie nicht viel geringer als die Schwingungsfrequenz (etwa $^1/_6$ für $m_0 = 1$). Bei der Bande ν_1 beträgt die entsprechende Amplitude nur etwa $^1/_{15}$ der Entfernung des Kohlenstoffatoms von der Verbindungslinie der Kerne, während die Schwingungsfrequenz ja etwa 5,5 mal so groß wie bei ν_2 ist.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit Prof. Schaefer meinen besten Dank aussprechen für seine Liebenswürdigkeit, mir brieflich eine Reihe von wertvollen Aufschlüssen über die Frage der experimentellen Erforschung des ultraroten CO_2-Spektrums zu geben. Auch hat er mich freundlichst die erwähnte Arbeit von ihm und Philipps in der Korrektur lesen lassen.

Bemerkung zur Arbeit des Herrn Gerold v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem[1].

Von **J. Kudar** in Szeged (Ungarn).

(Eingegangen am 3. Mai 1926.)

Es ist bekannt, daß die Sommerfeldsche relativistische Korrektion der Spektralterme mit der relativistischen Perihelverschiebung proportional ist. Auf Grund dieser Beziehung meint nun Herr v. Gleich folgern zu dürfen, daß „die allgemeine Relativitätstheorie, speziell das Einsteinsche Linienelement, mit der Feinstruktur der Spektrallinien nicht vereinbar ist", da die Perihelverschiebung in der allgemeinen Relativitätstheorie sechsmal größer ist, als die Massenveränderlichkeit in der speziellen Relativitätstheorie verlangt[2].

Zu dieser merkwürdigen, aber unrichtigen Folgerung hat offenbar ein Mißverständnis Anlaß gegeben, welches folgendermaßen erklärt werden kann (wenn sich eine Diskussion darüber überhaupt lohnt):

Das Einsteinsche Linienelement und so auch das von Herrn v. Gleich angeführte Verhältnis (1 : 6) zwischen der speziell- und der allgemein-relativistischen Perihelfrequenz beziehen sich expressis verbis nur auf Gravitationsfelder. Aber die Gravitationskräfte der Elektronen und der Atomkerne können im Vergleich zu ihrer elektrostatischen Wirkung völlig vernachlässigt werden, also kann das Einsteinsche Linienelement (= Gravitationsfeld des Atomkernes) die durch elektrische Kräfte verursachte Bewegung der Elektronen merklich nicht beeinflussen[3]. Man muß also weder „die Werte der Konstanten e, m, h völlig umändern", noch „die Quantentheorie aufgeben"[4].

---

[1] ZS. f. Phys. **36**, 150, 1926.
[2] l. c., S. 159.
[3] G. Jaffé, Ann. d. Phys. **67**, 212, 1922.
[4] G. v. Gleich, l. c., S. 159.

Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn J. Kudar zu meiner Arbeit über die Massenveränderlichkeit.

Von G. v. Gleich in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 27. Mai 1926.)

Nur ein voreingenommener Leser meines Aufsatzes[1]) konnte auf die merkwürdige aber unrichtige Folgerung verfallen, ich sei der törichten Ansicht, daß im Atommodell Gravitationskräfte neben den elektrostatischen Kräften einen merklichen Einfluß besäßen. Im Gegenteil habe ich a. a. O. Newtonsches und Coulombsches Gesetz, obwohl sie mit derselben Anziehungsfunktion arbeiten, überall scharf auseinandergehalten. Das von mir „angeführte Verhältnis 1 : 6“ bezieht sich keineswegs nur und noch viel weniger „expressis verbis“ auf das Gravitationsfeld. Im Gegenteil habe ich ausgeführt, daß unter den gemachten Voraussetzungen die Perizentrumsstörung[2])

$$\Delta \varpi = \pi \cdot \left(\frac{v_0}{c \,.\, \cos \varphi}\right)^2 \tag{1}$$

nur im Coulombschen Felde,

$$\Delta \varpi = 6\pi \cdot \left(\frac{v_0}{c \,.\, \cos \varphi}\right)^2 \tag{2}$$

nur in der Einsteinschen Theorie, weder das eine noch das andere aber im Gravitationsfelde gültig ist. Ich betonte ausdrücklich, daß der Faktor $i = 1$ genannter Formel dem elektrostatischen, $i = 2$ dem Gravitationsfeld, $i = 6$ dem (hypothetischen) Einsteinfeld angehört.

Bekanntlich stellt die „Allgemeine Relativitätstheorie“ a priori gar nicht die Frage, ob sie sich mit einem Gravitations- oder einem elektrostatischen Felde befaßt, sondern beansprucht, ganz allgemein der Ausdruck der „Raumzeitstruktur“ des Weltalls nach der Vorstellung der Relativisten zu sein, wobei sie sich aber, so weit unumgänglich notwendig, dem Anziehungsgesetz „proportional dem reziproken Quadrat der Entfernung“ anpaßt.

Geschichtlich ist der Hergang der, daß die „Allgemeine Relativitätstheorie“ notwendig geworden war, da die „Spezielle Relativitätstheorie“ (im ursprünglichen Sinne des Wortes soviel als die Geometrie und Kinematik der Lorentztransformation) für Zentralbewegungen

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 150ff., 1926.

[2]) Vgl. a. a. O., S. 151, Formel (5).

schlechterdings nicht zu gebrauchen war, und daher nur als „Grenzfall" „bei Abwesenheit von Massen" — richtiger bei Abwesenheit einer Zentralkraft, einerlei ob Newtonschen oder Coulombschen — bestehen blieb. In der Praxis also so gut wie gar nicht mehr.

Nicht darum handelt es sich, daß die (angeblich „relativistische") Aufspaltung der Spektrallinien „proportional" der Perizentrumsbewegung der Elektronenbahn ist und daß ich lediglich aus dieser Proportionalität Folgerungen „ziehen zu dürfen gemeint" habe, sondern um die quantitativen Übereinstimmungen zwischen meinen Ausführungen a. a. O. S. 158 mit § 1 des 6. Kapitels des Lehrbuches von Herrn A. Sommerfeld[1]).

Endlich darf ich Herrn Kudar bitten, wenn er mich zitiert, nicht — wie geschehen — einzelne Ausdrücke von mir in tendenziöser Weise abzuändern. Den mir durch die Fußnote „l. c., S. 159"[2]) zugeschobenen Ausdruck „Massenveränderlichkeit in der speziellen Relativitätstheorie" habe ich a. a. O. absichtlich nicht gebraucht, weil „Massenveränderlichkeit" und „spezielle Relativitätstheorie" zwei grundverschiedene Begriffe sind, „wenn eine Diskussion darüber überhaupt lohnt"[3]).

Ludwigsburg, den 25. Mai 1926.

---

[1]) Zusatz bei der Korrektur: Ich gestatte mir, darauf hinzuweisen, daß in den obigen entscheidenden Formeln (1) und (2) nur die Geschwindigkeit v_0 des Satelliten vorkommt, der Ausdruck für die Zentralkraft aber eliminiert ist.

[2]) J. Kudar, ZS. f. Phys. **38**, 141, 1926.

[3]) Derselbe, ebenda.

Comptoneffekt und Quantenmechanik.

Von **Guido Beck** in Bern.

(Eingegangen am 16. März 1926.)

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Compton-Debyeschen[1]) Formeln für die Röntgenstrahlstreuung exakt aus der gewöhnlichen Quantenmechanik folgen, daß somit die experimentelle Bestätigung dieser Formeln keinen Beweis für die der Compton-Debyeschen Ableitung zugrunde gelegte extreme Lichtquantenvorstellung liefert.

§ 1. Quantelung der Elektronenbewegung im elektromagnetischen Wechselfeld. Es soll die Bewegung eines punktförmig vorausgesetzten Elektrons unter dem Einfluß einer linear polarisierten, ebenen, elektromagnetischen Welle untersucht werden. Zu diesem Zweck haben wir zunächst die Bewegungsgleichungen zu integrieren. Diese Integration ist unter Zugrundelegung der Relativitätsmechanik und unter Vernachlässigung der Strahlungsdämpfung von O. Halpern[2]) durchgeführt worden. Wir verweisen daher bezüglich der Rechnung auf die zitierte Arbeit und beschränken uns darauf, das Resultat wiederzugeben. Es sei z die Richtung der Wellennormalen, x die des elektrischen, y die des magnetischen Vektors der Welle. Unter Voraussetzung des Lorentzschen Kraftansatzes $\mathfrak{K} = e\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]\right)$ lauten die Differentialgleichungen der Bewegung:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = eA\cos\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]\left(1-\frac{\dot{z}}{c}\right),\\
&\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\dot{y}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = 0, \qquad \mathfrak{E}_x = \mathfrak{H}_y = A\cos\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right],\\
&\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\dot{z}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = \frac{eA}{c}\,\dot{x}\cos\left[2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right].
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Zunächst stellen wir fest, daß nach (1) das Elektron unter dem Einfluß einer linear polarisierten Welle sich nur in der durch die Wellennormale und den elektrischen Vektor bestimmten Ebene in Bewegung setzen kann. Dies ist eine unmittelbare Folge des Lorentzschen Kraftansatzes.

---

[1]) Phys. Rev. **21**, 483, 1923. Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

[2]) ZS. f. Phys. **30**, 153, 1924.

Nach Halpern transformieren wir nun $\xi = z - ct$ und erhalten in den neuen Variablen die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} - c\frac{\partial S}{\partial \xi} + m_0 c^2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2}\left[\frac{\partial S}{\partial x} + \frac{eA}{2\pi\nu}\sin\left(\frac{2\pi\nu}{c}\xi - \delta\right)\right]^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^2} - 1 \right\} = 0, \quad (2)$$

die wir, indem wir uns von vornherein auf die x-z-Ebene beschränken, durch den Ansatz $S = \alpha_1 t + \alpha_2 x + S_1(\xi)$ lösen, S_1 hat dabei der Differentialgleichung

$$\frac{\partial S_1}{\partial \xi}(2c\alpha_1 + 2m_0 c^3) = c^3\alpha_2^2 - \alpha_1^2 - 2m_0\alpha_1 + \frac{\alpha_2 c^2 eA}{\pi\nu}\sin\left(\frac{2\pi\nu}{c}\xi - \delta\right) + \frac{e^2A^2c^2}{4\pi^2\nu^2}\sin^2\left(\frac{2\pi\nu}{c}\xi - \delta\right) \quad (3)$$

zu genügen. Es gelten dann die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \alpha_1} &= \beta_1 = -t - \frac{S_1}{\alpha_1 + m_0 c^2} - \frac{\xi}{c}, \\ \frac{\partial S}{\partial \alpha_2} &= \beta_2 = x + \frac{1}{2c\alpha_1 + 2m_0 c^3}\left[2\alpha_2 c^2\xi - \frac{c^3 eA}{2\pi^2\nu^2}\cos\left(\frac{2\pi\nu}{c}\xi - \delta\right)\right], \\ p_x &= \frac{m_0\dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{eA}{2\pi\nu}\sin\left(\frac{2\pi\nu}{c}\xi - \delta\right) = \alpha_2 = \frac{\partial S}{\partial x}, \\ p_z &= \frac{m_0\dot{z}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{\partial S}{\partial \xi}, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

aus denen nach Halpern die Bewegungsgleichungen folgen:

$$\left.\begin{aligned} x &= T.\sin\delta.t + F_1(t), \\ z &= \frac{4\pi\nu\gamma}{1 + 4\pi\nu\gamma}\cdot c\cdot t\cdot(1 + 2\sin^2\delta) + F_2(t). \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Dabei bedeuten T, F_1 und F_2 Fourierreihen,

$$\gamma = \frac{e^2A^2}{64\pi^3\nu^3 m_0^2 c^2}.$$

Wir haben nun noch die Quantenbedingungen anzusetzen:

$$\oint \frac{\partial S}{\partial x}dx = n'h, \qquad \oint \frac{\partial S}{\partial \xi}d\xi = nh. \quad (6)$$

Das ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_2 &= n'\frac{h\nu}{c}; \\ \frac{1}{2c\alpha_1 + 2m_0 c^3}\left[(c^2\alpha_2^2 - \alpha_1^2 - 2m_0 c^2\alpha_1)\frac{c}{\nu} + \frac{e^2A^2c^3}{8\pi^3\nu^3}\right] &= nh. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Im nächsten Paragraphen soll gezeigt werden, daß (5) und (7) die vollständige Theorie des Comptoneffektes enthalten.

§ 2. Diskussion der Gleichungen (5) und (7). Wir betrachten zunächst den Fall $n' = 0$. Nach (4), (5) und (7) folgt dann

$$\delta = \alpha_1 = \alpha_2 = \beta_1 = 0, \quad \frac{e^2 A^2}{16\pi^2 \nu^2 m_0^2 c^2} = n \frac{h\nu}{m_0 c^2}\ ^1),$$

wenn für $t = 0$ das Elektron im Koordinatenursprung ruhen soll. Dies in (5) eingesetzt, ergibt eine Translationsgeschwindigkeit vom Betrage

$$\frac{n \frac{h\nu}{m_0 c^2} \cdot c}{1 + n \frac{h\nu}{m_0 c^2}}$$

in der z-Richtung. In der x-Richtung tritt keine Translation auf. Unter dem Einfluß einer ebenen, linearpolarisierten elektromagnetischen Welle erhält somit unser Elektron eine Translationsgeschwindigkeit in Richtung der Wellennormalen vom Betrage

$$v = \frac{n \frac{h\nu}{m_0 c^2}}{1 + n \frac{h\nu}{m_0 c^2}} \cdot c, \tag{8}$$

außerdem schwingt es in der x- und z-Richtung mit der Grundfrequenz

$$\nu^* = \frac{\nu}{1 + 4\pi\nu\gamma}\ ^2).$$

Die von diesem Elektron ausgehende Streustrahlung hat die Frequenzen

$$\nu_r(\varphi) = \frac{r \cdot \nu^*}{1 - \frac{v}{c}\cos\varphi} = \frac{r\,\nu_{\varphi=0}}{1 + 2n \frac{h\nu}{m_0 c^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}, \quad r = 1, 2, \ldots, \tag{9}$$

wobei φ den Winkel der Beobachtungsrichtung mit der Wellennormalen der Primärstrahlung bedeutet.

In (9) deutet der Index r die Grund- bzw. Oberschwingungen der Streustrahlung an. $r = 1$, $n = 1$ gibt die Compton-Debyesche Formel für die Frequenzänderung mit dem Winkel, ferner erkennt man, daß aus unserer Betrachtungsweise die bei Compton willkürlich erscheinende Ableitung der Intensitätsverteilung zwangläufig folgt. Ebenso

---

[1]) Diese Beziehung stimmt für $n = 1$ genau mit derjenigen überein, die Herr Halpern l. c. einführte, um Korrespondenz mit der Compton-Debyeschen Theorie zu erhalten.

[2]) Bezüglich der Ableitung vgl. O. Halpern l. c.

folgen aus unserer Betrachtungsweise die Polarisationsverhältnisse der Streustrahlung (als Strahlung eines Dipols in der x-Richtung) im Einklang mit den längst bekannten Beobachtungen. Die Streuung der in Bewegung gesetzten Elektronen deuten wir durch das Abklingen der Welle in beliebiger Phase. Da nach den Bewegungsgleichungen $\dot{z}$ nie negativ werden kann, müssen die „Rückstoßelektronen" stets nach vorn gerichtet sein.

$n > 1$ entspricht den Fällen, wo mehrere „Elementarwellen" mit einem Elektron in Reaktion treten, dadurch wird nach (5) und (9) eine Streuwelle von doppelter Intensität emittiert, deren Wellenlängenänderung mit dem Winkel das n-fache des gewöhnlichen Comptoneffektes beträgt. Es müßten somit stets eine Reihe äquidistanter Linien bei der Streuung auftreten, doch dürfte die Intensität der Linien höherer Ordnung zu gering sein, um beobachtet zu werden.

Die Fälle $n' > 0$ scheinen physikalisch ohne Interesse zu sein und sollen daher hier nicht näher untersucht werden.

Die oben dargelegte Auffassung[1]) des Comptoneffektes scheint uns im Einklang mit der Heisenbergschen Anschauung über die Quantenkinematik zu stehen. Es ist nicht zu zweifeln, daß die analoge Rechnung nach Born, Heisenberg, Jordan[2]) zu genau den obigen Resultaten führt, die obige Rechnung wurde nur darum nach der alten Methode durchgeführt, weil die mathematische Durchführung beträchtlich einfacher erscheint. Der Comptoneffekt erscheint hier als eine direkte Folge der Quantenkinematik und ist vollkommen unabhängig von der Nadelstrahlhypothese, als deren Bestätigung er eine Zeitlang angesehen wurde. Es ist bemerkenswert, daß die Quantenbedingungen die Quantelung der Translationsbewegung gestatten und die Phase der einfallenden Welle festlegen.

Zwischen der hier dargelegten Auffassung und der extremen Lichtquantenfassung von Compton-Debye besteht aber ein prinzipieller Unterschied, auf den wir noch hinweisen möchten. Verwenden wir nämlich linear polarisierte Primärstrahlung, so müssen die Rückstoßelektronen nach der quantenkinematischen Auffassung in der Ebene „elektrischer Vektor-Fortpflanzungsrichtung" liegen, wie schon oben betont wurde. Dies folgte direkt aus dem Lorentzschen Kraftansatz.

[1]) Sie entspricht im wesentlichen dem zweiten Analogon in der mehrfach zitierten Halpernschen Arbeit. Bezüglich der näheren Diskussion vgl. die weiter unten veröffentlichte Note von Halpern.

[2]) Vgl. ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

Die Intensitätsverteilung ist, wie in der klassischen Theorie, somit ein Maximum in der Ebene „Fortpflanzungsrichtung–magnetischer Vektor". Nach der Anschauung von Compton-Debye hingegen liegen Rückstoßelektron und Streuquant stets in einer Ebene. Entweder müssen also sowohl Rückstoßelektronen als auch Streustrahlung in einer Ebene liegen (nämlich in der Ebene des elektrischen Vektors), oder beide müssen räumlich angeordnet sein. Das erstemal wäre die Korrespondenz mit der Streuung durch langwelliges Licht verletzt, der zweite Fall würde dem Lorentzschen Kraftansatz widersprechen. Wir sehen also, daß Lorentzscher Kraftansatz, Korrespondenzprinzip und Compton-Debye-Mechanismus miteinander unverträglich sind, eines dieser drei Prinzipien muß durchbrochen werden. Für das Aufgeben des Compton-Debyeschen Mechanismus spricht die Streuung von langwelligen Strahlen, in Verbindung mit den Versuchen von Bubb[1]), für dessen Beibehaltung der Versuch von Compton-Simon[2]), ebenso hat man keinerlei Veranlassung, das Korrespondenzprinzip oder den Lorentzschen Kraftansatz aufzugeben. Die Theorie vermag hier keine Entscheidung zu treffen, das Experiment muß entscheiden.

Anmerkung bei der Korrektur: Wie mir Herr Kirchner freundlichst mitteilt, ergibt das Experiment, daß die Rückstoßelektronen bei linear polarisierter Primärstrahlung ein ausgesprochenes Maximum in der Richtung des magnetischen Vektors haben (vgl. F. Kirchner Phys. ZS., im Erscheinen). Dies ist nach der obigen Auffassung nicht zu verstehen und scheint einen entscheidenden Beweis für das Bestehen einer gerichteten Ausstrahlung im Sinne der Nadelstrahlhypothese zu bilden. Der Lorentzsche Kraftansatz genügt somit zur Darstellung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie nicht. Der kinematischen Auffassung kommt demnach nur die Bedeutung zu, daß sie die statistischen Eigenschaften der Strahlung festlegt.

Bern, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) Phys. Rev. **23**, 289, 1924. Auf diesen Umstand hat mich Herr Halpern freundlichst aufmerksam gemacht.

[2]) Phys. Rev. **26**, 289, 1925.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Wien.)

Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung. II.

Von **Otto Halpern** in Wien.

(Eingegangen am 5. Juni 1926.)

In Fortführung einer früheren Untersuchung wird unter Verwendung einer anschließenden Arbeit von Beck das klassisch-mechanische Analogon zum Comptoneffekt in Unterscheidung zweier älterer Ansätze festgestellt. Hieran schließen sich Korrespondenzbetrachtungen über Strahlungsdruck, Kohärenzlänge und Elektronenstreuung. Den Abschluß bildet ein Vergleich des Gültigkeitsbereichs quantenkinematischer und lichtquantentheoretischer Betrachtungen.

1. Einleitung. Die vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung einer früher unter gleichem Titel [1]) erschienenen Note, in der wir uns mit der korrespondenzmäßigen Deutung des Comptoneffektes beschäftigt haben. Wir haben in jener Untersuchung die Möglichkeit zweier Analoga der quantentheoretischen Effekte aufgezeigt, die wir hier des Zusammenhanges halber kurz wiederholen wollen, wobei wir, was die Rechnung betrifft, auf die erste Mitteilung verweisen [2]).

Wir betrachteten die Wirkung einer ebenen, linear polarisierten Sinuswelle auf ein zur Zeit $t = 0$ ruhendes Elektron; dann sind zwei Fälle zu unterscheiden, die wir getrennt berechnet haben. Erstens die Bewegung bei Berücksichtigung der Strahlungsreibung, zweitens bei Vernachlässigung der Strahlungsreibung. Das korrespondenzmäßige Analogon im ersten Falle (in der Beschränkung auf Glieder erster Ordnung in v/c) besteht darin, daß das Elektron eine der Zeit proportionale Geschwindigkeit

$$v_z = \frac{e^4 A^2 t}{3 m^2 c^4}$$

in der Strahlrichtung annimmt, derart, daß sein Impuls gleich ist dem Impuls der zerstreuten Wellenstrahlung. Auf dieses Analogon wurde etwas früher und unabhängig vom Verfasser auch von Lenz [3]) und Försterling [4]) hingewiesen. Dieses klassische Verhalten des Elektrons stimmt mit dem lichtquantentheoretischen insofern überein, als auch in diesem Falle das Elektron nach vielen Comptonprozessen eine der Zeit

---

[1]) O. Halpern, ZS. f. Phys. **30**, 153, 1924.

[2]) Die Bezeichnungen sind dieselben wie in der ersten Note.

[3]) ZS. f. Phys. **25**, 310—311, 1924.

[4]) Phys. ZS. **25**, 313, 1924; unsere Stellung zu dieser Arbeit ist im Nachtrag unserer ersten Mitteilung dargelegt.

proportionale Geschwindigkeit in der Strahlrichtung erhält. Die Transversalgeschwindigkeiten werden im Laufe der Zeit klein gegen die Longitudinalgeschwindigkeit und sollen vorderhand hier nicht besprochen werden; wir kommen auf sie später ausführlich zurück. Die Mängel dieses Analogons liegen hauptsächlich in dem Umstande, daß nach der klassischen Theorie eine mit der Zeit kontinuierlich variable Frequenz ausgestrahlt wird. Man müßte dann, um eine Analogie zu den Comptonprozessen zu erhalten, Mittelungen über die Geschwindigkeit während einer „Akkumulationszeit" vornehmen.

Das zweite Analogon beruht auf der Bemerkung, daß das Elektron sofort bei Beginn der Welle (also bereits innerhalb der ersten Periode) eine konstante Geschwindigkeit

$$v_z = \frac{4\pi\nu\gamma}{1+4\pi\nu\gamma}\cdot c(1+2\sin^2\delta), \quad \gamma = \frac{e^2A^2}{64\pi^3\nu^3m^2c^2}$$

in der Strahlrichtung annimmt [1]). Über diese konstante Geschwindigkeit lagert sich dann die mit der Zeit periodische Bewegung und die der Zeit proportionale Geschwindigkeit infolge Strahlungsreibung. Für kleine Zeiten ist die Strahlungsreibung sicher zu vernachlässigen. Wir nehmen nun für das Folgende an, daß der Ausdruck für die Reaktion der Strahlung nicht zu Recht besteht, was bekanntlich durch eine Reihe von Erfahrungen nahegelegt wird. Die Frequenzänderung durch konstanten Dopplereffekt beträgt dann

$$\nu(\varphi) = \nu\,\frac{1-\beta}{1-\beta\cos\varphi}.$$

Da nach einer bekannten Bemerkung Comptons die Frequenzänderung bei der Streuung einem „fiktiven Dopplereffekt" mit der Geschwindigkeit

$$\beta c = \frac{\frac{h\nu}{mc}}{1+\frac{h\nu}{mc^2}}$$

[1]) Der Ausdruck gilt streng nach relativistischer Mechanik; nach klassischer entfällt im Nenner das zweite Glied. Frenkel (ZS. f. Phys. **32**, 27, 1925) beansprucht eine Lösung der relativistischen Bewegungsgleichungen zu geben, die gegenüber der unsrigen den Vorteil der Exaktheit und Einfachheit besitzt. Wir möchten demgegenüber darauf hinweisen, daß unsere Lösung im Gegensatz zu Frenkels Behauptung streng ist. Auf eine Diskussion über Einfachheit und Allgemeinheit glauben wir verzichten zu können, ohne jedoch hierdurch den Anschauungen Frenkels zustimmen zu wollen.

äquivalent ist, so hatten wir zur Erlangung von Korrespondenz

$$4\pi\nu\gamma = \frac{h\nu}{mc^2}, \qquad \frac{e^2A^2}{16\pi^2m^2\nu^2c^2} = \frac{h\nu}{mc^2} \tag{1}$$

gesetzt. Die Schwäche dieses Analogons liegt in zweierlei. Zunächst kann man nämlich bei dieser konstanten Geschwindigkeit, die das Elektron im Wellenfelde erhält, nicht einsehen, wie das der Zeit proportionale Anwachsen nach vielen Comptonprozessen resultieren soll. Weiter ist auch unsere Beziehung (1) nur für den Fall des Comptoneffekts gültig und keineswegs aus einem allgemeinen Prinzip hergeleitet, wenn wir auch mit ihrer Hilfe einige weitere Resultate korrespondenzmäßig zu gewinnen vermochten. Das zweite Analogon hat daher auch keine Anerkennung für sich zu erringen vermocht, obwohl es uns wegen der konstanten Geschwindigkeit der damit verbundenen konstanten Frequenzänderung, sowie wegen des Verzichts auf die Einführung der sehr zweifelhaften Strahlungsreibung, das naturgemäße zu sein schien[1]). Die vorliegende Note beabsichtigt nun, unter Heranziehung der Ergebnisse einer kürzlich erschienenen Arbeit von G. Beck[2]), diese dem zweiten Analogon entgegenstehenden Schwierigkeiten zu beheben. Beck hat in der umstehend publizierten Untersuchung gezeigt, daß man die Beziehung (1) auf Grund einer naturgemäßen Erweiterung der üblichen Quantenbedingungen für separierbare Systeme erhalten kann. Dieses wichtige Resultat wurde naturgemäß aus Gleichungen abgeleitet, die keine Glieder mit $\ddot{x}$ enthalten; andernfalls wäre es ja gar nicht möglich gewesen, kanonische Gleichungen und ein Energieintegral anzugeben. Es scheint uns durch die Becksche Untersuchung außer Zweifel gestellt, daß die Relation (1) physikalische Bedeutung besitzt.

2. Strahlungsreibung, Longitudinalbeschleunigung und Kohärenzlänge. Wir suchen nun noch die zweite Schwierigkeit, nämlich die Frage der der Zeit proportionalen Geschwindigkeit in der Strahlrichtung zu beheben. Dies gelingt uns, wie wir glauben, auf folgendem Wege: Wie man sich bei Integration der Bewegungsgleichungen leicht überzeugt, gilt die Konstanz der mittleren Translationsgeschwindigkeit (auch bei Abwesenheit der Strahlungsreibung) nur so lange, als die Welle wirklich eine reine Sinuswelle ist. Treten in ihr, wie in

---

[1]) Für das zweite Analogon spricht auch das gleiche Verhalten des wellen- und quantentheoretischen Ausdrucks beim Übergang von klassischer zu relativistischer Mechanik.

[2]) Siehe die vorangehende Arbeit.

jeder natürlichen Strahlung, Phasenunregelmäßigkeiten [1]) auf, so ändert sich die konstante Longitudinalgeschwindigkeit [2]), und zwar wächst sie im Mittel [3]) bei jedem Phasensprung [4]) um

$$\frac{e^2 A^2}{8 \pi^2 \nu^2 m^2 c}. \tag{2}$$

Treten nun in der Zeiteinheit N Phasensprünge auf, so ist die mittlere Beschleunigung gegeben durch

$$b = \frac{N e^2 A^2}{8 \pi^2 \nu^2 m^2 c}.$$

Wir setzen nun die mittlere Zahl der Phasensprünge gleich

$$N = \frac{8 \pi^2 \nu^2 e^2}{3 m c^3}, \qquad b = \frac{e^4 A^2}{3 m^3 c^4}, \tag{3}$$

welchen Ausdruck wir von der Abklingzeit des klassischen Oszillators herübergenommen haben. Offenbar steht er in Zusammenhang mit der Kohärenzlänge. Das Elektron erhält also eine der Zeit proportionale Geschwindigkeit, wobei der Zahlenfaktor der Beschleunigung beim jetzigen Stande unseres Wissens über die Natur der Strahlung unbestimmt bleibt, wie es sich bei Verwendung von Begriffen wie Abklingzeit von selbst versteht. Als Geschwindigkeit unter Einfluß der Strahlungsreibung hatten wir früher erhalten

$$v_z = \frac{e^4 A^2}{3 m^3 c^4} t.$$

Wir haben damit folgendes Resultat gewonnen: Ein Elektron im Felde einer „quasi monochromatischen [5])“ Strahlung erfährt auch bei Abwesenheit der Strahlungsreibung eine Beschleunigung in der Strahlrichtung, deren Betrag unter einer plausiblen Annahme mit der infolge Strahlungsreibung hervorgerufenen vergleichbar ist. Unser Beispiel zeigt, daß es zur Bestimmung der ponderomotorischen Wirkungen der Strahlung nicht angängig ist, die Strahlung durch eine „idealmonochromatische“

---

[1]) Wir schematisieren die natürliche Strahlung durch eine Sinuswelle, in der nach vielen Perioden ein Phasensprung ε auftritt, dessen Betrag jeden Wert zwischen 0 und 2π mit gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt; für andere Ansätze ändern sich die folgenden Angaben nur um Zahlenfaktoren, nicht jedoch im Prinzip.

[2]) Wir rechnen hier und im folgenden bis auf Glieder niedrigster Ordnung in v/c genau.

[3]) Die Berücksichtigung einer etwaigen Anfangsgeschwindigkeit in der x- und z-Richtung ändert an diesem Mittelwert nichts.

[4]) Kann der Phasensprung ε nicht jeden Wert zwischen 0 und 2π mit gleicher Wahrscheinlichkeit annehmen, so ist (2) mit $(1 - \overline{\cos \varepsilon})$ zu multiplizieren.

[5]) Trotz dieser unexakten Bezeichnung ist wohl durch das oben Gesagte ein Mißverständnis ausgeschlossen.

Welle zu schematisieren. Wir möchten die Vermutung aussprechen, daß der Ausdruck für die Kohärenzlänge eine wesentliche Eigenschaft jeder Strahlung darstellt, worauf wir bei einer späteren Gelegenheit eventuell noch zurückkommen werden.

Wir können auch noch auf einem anderen Wege die Bedeutung des Ausdrucks (3) gewinnen. Ein mit der Amplitude a schwingender Oszillator strahlt klassisch in der Zeit τ die Energie $E = \frac{16\pi^4\nu^4 e^2 a^2 \tau}{3c^3}$ aus. Setzen wir aus den mechanischen Gleichungen für a seinen Ausdruck $a = \frac{eA}{4\pi^2 m \nu^2}$ ein und benutzen die jetzt von Beck quantenmechanisch begründete Relation (1), so erhalten wir

$$E = \frac{16\pi^2\nu^2 e^2}{3mc^3} \cdot h\nu \cdot \tau,$$

also in der Zeit $\frac{3mc^3}{8\pi^2\nu^2 e^2}$ gerade $2h\nu$ [1] [2].

3. Transversale Elektronenstreuung. Weitere Überlegungen müssen wir in der Frage der transversalen Elektronenstreuung durchführen. Nach der Lichtquantentheorie liegen einfallender Strahl, gestreutes Quant und gestreutes Elektron immer in einer Ebene, d. h. für linear polarisiertes Licht muß bei Anwendung der empirisch bestätigten Thomsonschen Intensitätsverteilung Elektronen- und Strahlungsstreuung ein Maximum in der Richtung des magnetischen Vektors aufweisen, während in der Richtung des elektrischen Vektors nichts gestreut wird. Dies ist auch nach neueren noch nicht publizierten Untersuchungen von Kirchner [3] der Fall. Nach der korrespondenzmäßigen Betrachtung können Elektronen in der Richtung des magnetischen Vektors nie weggeschleudert werden, da die Lorentzsche Kraft keine Komponente in dieser Richtung hat. Unserer Auffassung nach ist jedoch trotz dieses Versuchsergebnisses kein Einwand gegen die quantenkinematische Deutung des Comptoneffekts geliefert. Dies suchen wir folgendermaßen zu zeigen:

Wir berechnen zunächst die Mittelwerte von Energie, transversalem Impuls und Impulsquadrat, die nach der klassischen Theorie von einem

[1]) Der Zahlenfaktor der ausgestrahlten Energie kann, wie oben ausgeführt, nur angenähert richtig sein.

[2]) Der nach Beck gequantelte Oszillator, der erzwungene Schwingungen ausführt, hat die mittlere Energie $n \cdot h\nu$. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Separierung und Quantelung in einem Koordinatensystem vorgenommen wurde, dem keine physikalische Bedeutung zukommt; vgl. I, l. c., S. 160.

[3]) Für Mitteilung der noch nicht publizierten Versuchsergebnisse bin ich Herrn H. Mark zu Dank verpflichtet.

Elektron unter Einfluß unpolarisierter Strahlung in der Zeiteinheit zerstreut werden, und erhalten aus unseren Formeln in der gewünschten Näherung:

$$\overline{E} = \frac{e^4 A^2}{3 m^2 c^3}, \tag{4}$$

$\overline{J} = 0$ (für jede Richtung senkrecht zum Strahl),

$$\overline{J^2} = \frac{e^2 A^2}{8 \pi^2 \nu^2} \cdot N = \frac{e^4 A^2}{3 m c^3}. \tag{5}$$

Sowohl $\overline{E}$ als auch $\overline{J^2}$ sind also in unserer Näherung, die für lange Wellen sicher gültig ist, frequenzunabhängig. Wir suchen jetzt die lichtquantentheoretischen Ausdrücke für $\overline{E}$, $\overline{J}$, $\overline{J^2}$. Dabei setzen wir voraus, daß je zwei aufeinanderfolgende Elementarprozesse voneinander unabhängig sind. Dies ist um so eher gestattet, als wir durch Verringerung der Intensität ihren mittleren zeitlichen Abstand beliebig groß machen können. Weiter unten ist dann gezeigt, daß unser Resultat auch unabhängig von dieser Voraussetzung zu Recht besteht. Dagegen können wir jetzt nicht mehr annehmen, daß immer nur ein Quantum auf einmal mit dem Elektron reagiert.

Es erfahre also das Elektron in der Zeiteinheit die Elementarprozesse $1 \ldots n$, bei denen die Energien

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2 \cdots \varepsilon_n$$

zerstreut werden. Im ganzen wird dann die Energie

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots \varepsilon_n$$

zerstreut. $\overline{E}$ ist dann gleich

$$\overline{\varepsilon_1} + \overline{\varepsilon_2} + \cdots \overline{\varepsilon_n} = n \bar{\varepsilon}.$$

$$\bar{\varepsilon} = h\nu (1 f_1 + 2 f_2 + 3 f_3 + \cdots k f_k),$$

worin f_i die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein beliebiger Elementarprozeß ein i-quantiger sei. $\overline{E}$ wird dann

$$\overline{E} = \bar{n} h \nu \Sigma k f_k.$$

Um Korrespondenz [1]) mit (4) zu erhalten, setzen wir

$$\bar{n} \Sigma k f_k = \frac{e^4 A^2}{3 m^2 c^3 h \nu} \cdot F; \tag{6}$$

F bedeutet eine Funktion, die für kleine Frequenzen gegen 1 geht. $\overline{J}$ ergibt sich ohne jede Rechnung zu 0.

---

[1]) Die Rechnung ist ganz analog einer Comptonschen Korrespondenzbetrachtung.

Für $\overline{J^2}$ jedoch läßt sich keine Korrespondenz erzielen. Bedeutet φ den Winkel zwischen der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung und der Richtung des gestreuten Quants, so gilt

$$J^2 = \left(\frac{\varepsilon_1}{c}\cos\varphi_1 + \frac{\varepsilon_1}{c}\cos\varphi_2 + \cdots \frac{\varepsilon_k}{c}\cos\varphi_k\right)^2,$$

$$\overline{J^2} = \frac{1}{c^2}\overline{(\varepsilon^2\cos^2\varphi)}\,.\,n \text{ (wegen Unabhängigkeit).}$$

Nun ist

$$\overline{\varepsilon^2\cos^2\varphi} \leqq h^2\nu^2(1f_1 + 4f_2 + \varphi f_3 + \cdots k^2 f_k),$$

also wegen (6)

$$\overline{J^2} \leqq \frac{h\nu}{mc^2}\,\frac{\Sigma k^2 f_k}{\Sigma k f_k}\cdot\frac{e^4 A^2}{3mc^3}\,. \tag{7}$$

Der Vergleich von (5) und (7) zeigt, daß das lichtquantentheoretische transversale Impulsquadrat bei langen Wellen gegen das klassische verschwindet. Man überlegt leicht (eventuell durch Berechnung von $\overline{E^2}$), daß der Faktor $\frac{\Sigma k^2 f_k}{\Sigma k f_k}$ daran nichts zu ändern vermag.

Auch ohne jede Rechnung läßt sich zeigen, daß die quantentheoretische Bestimmung des übertragenen mittleren Impulsquadrates für lange Wellen niemals in Korrespondenz mit einem von Null verschiedenen klassischen Wert stehen kann. Denn da für linear-polarisiertes Licht lichtquantentheoretisch das in Richtung des magnetischen Vektors übertragene Impulsquadrat immer größer sein muß als das in Richtung des elektrischen Vektors (dieses verschwindet überhaupt bei Anwendung der Thomsonschen Intensitätsformel), da weiter das Impulsquadrat in der Richtung des magnetischen Vektors nach der klassischen Theorie exakt Null ist, so ist Übereinstimmung nur dann zu erzielen, wenn auch das Impulsquadrat in Richtung des elektrischen Vektors nach der klassischen Theorie Null wird. Dieser Schluß gilt auch, wenn man die übrigens kaum bestreitbare Voraussetzung über die Unabhängigkeit der Elementarprozesse fallen läßt, die wir unseren früheren Rechnungen zugrunde gelegt haben.

Wir möchten aus diesen Darlegungen folgenden Schluß ziehen: Der lichtquantentheoretische Ansatz und die quantenmechanische Betrachtung haben Gebiete, in denen sich ihre Resultate überdecken (Frequenzänderung, longitudinale Elektronenstreuung). Sie liefern verschiedene Resultate in der Frage der transversalen Elektronenstreuung. Für kurze Wellen steht bisher der Lichtquantenansatz in Übereinstimmung mit der

Erfahrung. Gegen ihn spricht die Schwierigkeit, Korrespondenz bei langen Wellen herzustellen. Umgekehrt vermag die quantenmechanische Betrachtung vorerst von der Elektronenstreuung in der Richtung des magnetischen Vektors keine Rechenschaft zu geben. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die doch unzweifelhaft auch vorhandene Strahlungsreaktion in sie noch nicht eingearbeitet ist. Als Illustration dafür kann der Vergleich zwischen den Experimenten von Bubb[1]) und Kirchner dienen, die beide mit linear polarisierter Röntgenstrahlung ausgeführt wurden. Während sich im ersten Falle bei Versuchen mit reinen Photoelektronen in Abwesenheit einer Sekundärstrahlung die gewünschte Analogie zur klassischen Theorie ergab (Wegfliegen der Elektronen in der Richtung des elektrischen Vektors), zeigen die Versuche von Kirchner (wie wir glauben, infolge Reaktion der Sekundärstrahlung) das geschilderte abweichende Verhalten[2]).

[1]) Phys. Rev. **23**, 289, 1924.

[2]) Wir verweisen auf den in unserer ersten Note eingehend diskutierten Umstand, daß man bei Wechselwirkung von Strahlung und Ladungen der Welle im allgemeinen nicht den Impuls $\mathfrak{G} = \frac{E}{c}$ in ihrer Fortpflanzungsrichtung zuschreiben darf, sondern noch Transversalkomponenten berücksichtigen muß.

Über das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten.

Von **A. Popow** in Moskau.

(Eingegangen am 5. Juni 1926.)

Der Verfasser beweist das Einsteinsche Theorem ohne Benutzung der Relativtheorie für den Fall, daß die Geschwindigkeiten parallel zueinander sind.

Es seien u_1 und u_2 zwei Geschwindigkeiten und u ihre Resultierende. Wenn u_1 und u_2 parallel gerichtet sind, so gilt nach Einstein:

$$u = \frac{u_1 + u_2}{1 + \frac{u_1 u_2}{c^2}}, \tag{1}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Wir nehmen als Grundhypothese die folgende an: Zwischen drei Größen u, u_1, u_2 besteht eine Beziehung, in die u, u_1 und u_2 nur linear eintreten. Dann gilt in diesem Sinne ganz allgemein:

$$u + a_1 u_1 + a_2 u_2 + a_{01} u u_1 + a_{02} u u_2 + a_{12} u_1 u_2 + a u u_1 u_2 = 0,$$

wo alle Koeffizienten a Konstante sind.

Aus der Tatsache, daß u in $-u$ übergeht, wenn u_1 und u_2 bzw. in $-u_1$ und $-u_2$ übergehen, schließen wir, daß $a_{01} = a_{02} = a_{12} = 0$ sind. Es bleibt also nur übrig:

$$u + a_1 u_1 + a_2 u_2 + a u u_1 u_2 = 0. \tag{2}$$

Wir nehmen nun jetzt an, daß $u_1 = 0$ ist; dann wird $u = u_2$ und aus (2) folgt:

$$u_2 + a_2 u_2 = 0,$$

d. h.

$$a_2 = -1$$

und selbstverständlich ebenso:

$$a_1 = -1.$$

Mit diesen Koeffizienten ergibt sich aus (2):

$$u = \frac{u_1 + u_2}{1 + a u_1 u_2} \tag{3}$$

die Formel, die ähnlich wie (1) gebaut ist.

Den Sinn der Konstanten a kann man auf folgendem Wege erläutern: Schaposchnikow und Fedoroff zeigten [1]), daß die Ver-

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664, 1925.

allgemeinerung der Prinzipien der klassischen Mechanik im Zusammenhang mit der wohlbekannten Tatsache, daß die Masse des materiellen Punktes mit Erhöhung der Geschwindigkeit nur wachsen kann, unbedingt zur Vorstellung der Existenz der Grenzgeschwindigkeit führt. Wir bezeichnen diese letztere mit c und betrachten den speziellen Fall, daß $u_1 = u_2$ ist. Dann ergibt sich aus (3):

$$u = \frac{2u_1}{1 + a u_1^2}. \tag{4}$$

Nun hat diese Funktion ein Maximum, wenn

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{a}} \tag{5}$$

ist. Dieses Maximum ist nichts anderes, als die Grenzgeschwindigkeit, d. h. wenn u_1 den Wert (5) annimmt, wird $u = c$. Es folgt also aus (4):

$$a = \frac{1}{c^2},$$

wo c die Grenzgeschwindigkeit bedeutet. Ob sie gleich der Lichtgeschwindigkeit ist, kann man natürlich nicht auf Grund der vorigen Auseinandersetzungen behaupten.

Moskau, Mai 1926.

Antwort auf die Bemerkung des Herrn Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten".

Von G. Szivessy in Münster i. W.

(Eingegangen am 18. Juni 1926.)

Vor kurzem habe ich gezeigt[1]), daß eine in ein magnetisches Feld gebrachte anisotrope Flüssigkeit keine elektrische Aufladung der gegen die Feldrichtung geneigten Begrenzungsflächen zeigt, während nach der Bornschen Dipoltheorie eine solche Aufladung auftreten müßte.

Herr W. Kast[2]) glaubt nun, daß dieses negative Versuchsergebnis nicht bindend gegen die Dipoltheorie spricht, weil die anisotropen Flüssigkeiten eine gewisse Leitfähigkeit besitzen. Seine Vorstellung ist anscheinend folgende: Wird eine Schicht einer anisotropen Flüssigkeit in ein magnetisches Feld senkrecht zur Feldrichtung gebracht, so werden zwar die Dipolmoleküle parallel gerichtet und es treten entgegengesetzt gleiche Ladungen an den zur Feldrichtung senkrechten Begrenzungsflächen auf; diese Ladungen werden jedoch (durch Wanderung der in der Flüssigkeit vorhandenen Ionen an die Begrenzungsflächen) schon in kurzer Zeit ausgeglichen und es tritt daher nur ein einmaliger Spannungsstoß auf, der sich jedoch elektrometrisch nicht mehr nachweisen läßt.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

1. Ein Spannungsstoß von der hier in Frage kommenden Größe (untere Grenze rund 2 Volt/sec) läßt sich mit der benutzten elektrometrischen Anordnung mit Leichtigkeit nachweisen. Die Dipoltheorie müßte daher ein positives Ergebnis erwarten lassen, auch wenn man sich die Vorstellung des Herrn Kast zu eigen machen wollte. Jedoch ist seine Annahme, daß ein einmaliger Spannungsstoß bei einer Parallelstellung der Dipole eintritt, hervorgerufen durch Auftreten von Ladungen an den Begrenzungsflächen, die sich dann aber nachträglich in kurzer Zeit ausgleichen, überhaupt unhaltbar; hat sich die Flüssigkeitsschicht durch Parallelstellung der Dipolmoleküle überhaupt einmal zu einer Doppelschicht ausbilden können, so muß die Potentialdifferenz derselben bestehen bleiben, solange die Parallelstellung der Dipole aufrechterhalten wird.

---

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.

[2]) W. Kast, ebenda **37**, 233, 1926.

2. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist die von Herrn Kast angegebene bzw. beobachtete Größenordnung der Ionenkonzentration zu gering, als daß durch Anlagerung der Ionen an die Begrenzungsflächen die Ausbildung der Doppelschicht ganz oder auch nur teilweise in solchem Ausmaße behindert werden könnte, daß ihre Potentialdifferenz sich mit der benutzten elektrometrischen Anordnung nicht mehr nachweisen läßt.

Das negative Ergebnis des in Rede stehenden Versuchs muß daher gegen die Dipoltheorie und als Stütze für die Ornsteinsche Theorie[1]) gedeutet werden.

Münster i. W., Phys. Institut der Universität, Juni 1926.

---

[1]) L. S. Ornstein, ZS. f. Phys. **35**, 394, 1926.

Über die Bandenfluoreszenz des Kaliums und Natriums.

Von **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1926.)

Die Bandenfluoreszenzspektren in den Dämpfen von K, Na und K-Na-Gemischen bei Erregung mit weißem Licht werden aufgenommen und ausgemessen. Dabei erhält man im Dampfgemisch eine auch schon in Absorption und im Lichtbogen beobachtete neue Bandengruppe. In dieser Bandengruppe mit monochromatischem Licht hervorgerufene Resonanzspektra haben eine andere Schrittweite als die Resonanzspektra in den grünen und roten Bandengruppen des reinen Na. — Die Banden des Na rühren nicht von organischen Verunreinigungen her, da sie auch auftreten, wenn das Na durch Erhitzung von Na-Azid im Vakuum gewonnen, aber durch die Glaswände hindurch elektrolysiert wird. Die Banden scheinen daher wirklich mehratomigen Molekülen der Alkalimetalle selbst zuzuschreiben zu sein.

Die kanellierten Fluoreszenzbanden, die vom Na-Dampf bei Erregung mit weißem Licht emittiert werden, sind zuerst von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]) beobachtet worden: eine Bande im Blaugrün, eine andere im Rotorange; auch ihre ungefähre Koinzidenz mit den Absorptionsbanden des Dampfes ist schon von diesen Autoren festgestellt. Ausführlichere Untersuchungen über die Fluoreszenzbanden des Na hat dann R. W. Wood[2]) angestellt, im Verlauf deren er zur Entdeckung des von ihm als „Resonanzspektren" bezeichneten Phänomens gelangte. Wood schrieb, dem damaligen Stande der Erkenntnis entsprechend, die Banden ebenso wie die Serienlinien den Na-Atomen zu, wozu er sich um so mehr berechtigt fühlen konnte, als ihm der Nachweis dafür gelang, daß, ebenso wie im Sichtbaren die *D*-Linien, auch im Ultraviolett jedes der Hauptseriendubletts des Na von einer derartigen kanellierten Bandengruppe begleitet zu sein schien. Ähnlich kanellierte Fluoreszenzbanden, im roten Teil des Spektrums gelegen, wurden von Wood und Carter im K-Dampf aufgefunden[3]). Nachdem durch Heurlinger und Lenz eine quantenmäßige Deutung der Bandenspektren im allgemeinen gegeben worden war, mußte der Schluß gezogen werden, daß auch die Banden der Alkalidämpfe nicht von den Atomen herrührten, sondern von irgend-

[1]) Ann. d. Phys. **57**, 447, 1896; Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin **17**, 37, 1897.

[2]) R. W. Wood, Phys. ZS. **9**, 450, 1908; **10**, 913, 1909.

[3]) R. W. Wood and F. S. Carter, Phys. Rev. **27**, 107, 1908. Die rote Fluoreszenz des K war auch schon von Wiedemann und Schmidt beobachtet worden, doch war ihnen, wie übrigens auch bezüglich der roten Fluoreszenz des Na, wohl wegen zu geringer Dispersion ihres Spektroskops die Struktur der Banden entgangen.

welchen mehratomigen Molekülen, und so wurde die Vermutung ausgesprochen, daß es sich dabei um sehr instabile N_2- bzw. K_2-Moleküle handeln dürfte, die so lose gebunden wären, daß ihre in der Hauptsache durch die Bahnen ihres Leuchtelektrons definierten Energieniveaus von denen der einfachen Atome sich nicht sehr stark unterschieden: aus diesem Grunde sollten die Molekülbanden sich unmittelbar an die Atomlinien anschließen [1]).

Daß in Wahrheit zum mindesten ein Teil der sogenannten Na-Banden an das gleichzeitige Vorhandensein von Kalium, wenn auch in sehr kleinen Quantitäten, gebunden ist, und daß man durch sorgfältiges Abdestillieren dieser letzten K-Verunreinigungen, die im technischen Na wohl stets vorhanden sind, diese Banden wenn nicht ganz zum Verschwinden bringen, so doch sehr stark schwächen kann, wurde zuerst von Ladenburg und Minkowski [2]) gelegentlich einer Arbeit über die Verdampfungswärme des Na bemerkt und daher die Existenz von K-Na-Molekülen vermutet. Diese nur nebensächlich eingefügte Bemerkung war offenbar S. Barratt [3]) sowie F. H. Newman [4]) unbekannt geblieben, die ihr Hauptinteresse auf diese Frage konzentrierten und tatsächlich feststellten, daß in einem Gemisch von Na- und K-Dampf eine Bandengruppe im Orange — zu beiden Seiten der *D*-Linien — auftritt, die mit merklicher Intensität weder im K- noch im Na-Dampf vorkommt. Dabei hat Barratt die Absorptionsspektra, Newman die Emissionsspektra in einer Vakuumbogenentladung untersucht. H. G. Smith [5]) hat dann im Anschluß an die Arbeit von Barratt das Absorptionsspektrum der Dämpfe mit einem stark auflösenden Gitter aufgenommen und aus der Feinstruktur einzelner Bandengruppen die Moleküldimensionen der hypothetischen zweiatomigen Moleküle K_2, Na_2 und KNa berechnet, wobei er zu Werten gelangte, die mit den aus anderen Überlegungen her zu erwartenden recht gut übereinstimmten.

---

[1]) Diese Hypothese findet sich meines Wissens zum ersten Male in der ersten Auflage meines Buches über Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Springer, 1921) auf S. 52 und 54. Die gleiche Deutung ist dann auch von J. Franck und W. Grotrian für das Auftreten von Banden in unmittelbarer Nachbarschaft der Linien im Absorptionsspektrum des Hg-Dampfes gegeben worden. ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

[2]) R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 161, 1921. Das Vorkommen von Banden in K-Cs-Dampfgemischen, die weder im reinen K noch im reinen Cs vorkommen, war schon von Bevan festgestellt worden [Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 421, 1910].

[3]) Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 221, 1924.

[4]) Phil. Mag. (6) **48**, 159, 1924.

[5]) Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 400, 1924.

Da er jedoch immer nur wenige Teilbanden auf diese Weise darstellte, nämlich je zwei für K_2 und KNa, und vier für Na_2, und in dem letzteren Falle sogar schon zwei verschiedene Arten von Molekülen mit ungleichen Kernschwingungsquanten annehmen mußte, sind trotzdem vielleicht diese Resultate noch als nicht ganz beweiskräftig anzusehen, wobei besonders das Folgende zu bedenken ist.

Die Untersuchungen der genannten Autoren leiden durchweg an den Fehlern, daß das von ihnen verwandte Material recht wenig genau definiert zu sein scheint, ebenso wie auch über Temperatur und Druck zum mindesten die Angaben die wünschenswerte Exaktheit vermissen lassen. In einem Lichtbogen sind die Verhältnisse an sich sehr kompliziert, und wo nicht die äußerste Freiheit von fremden Beimischungen garantiert ist, ist das Vorkommen schwer zu übersehender chemischer Prozesse gar nicht zu vermeiden, ist ja doch sogar nach Gehlhoff eine Bogenentladung in Alkalidämpfen die sicherste Methode, um durch chemische Reaktionen alle etwa anwesenden Gase mit Ausnahme der Edelgase zu binden. Barratt aber hat, um das unbequeme Wegdestillieren des Metalles aus dem heißen Teil nach den wassergekühlten Fenstern seines Absorptionsrohres möglichst herabzusetzen, gewöhnlich in einer H_2-Atmosphäre von 760 mm Druck gearbeitet, und daß die Anwesenheit von Fremdgasen so hohen Druckes die Bandenabsorptionsspektra der Alkalimetalle zum mindesten stark zu beeinflussen vermag, hat schon Wood gezeigt. Möglicherweise spielt sie sogar, worauf noch weiter einzugehen sein wird, eine ausschlaggebende Rolle, und darum ist auch eine vorausgehende möglichst weitgehende Reinigung der Metalle, von der weder bei Barratt noch bei Newman die Rede ist, von Wichtigkeit. Es schien mir daher nicht unnütz, Versuche, die ich über die Bandenfluoreszenzstrahlung des Na, K und von K-Na-Gemischen bereits vor Erscheinen der genannten Arbeiten angefangen, dann aber hatte liegen lassen, in dieser Richtung fortzusetzen. Gegenüber Beobachtungen an leuchtenden Entladungen oder an Absorptionsspektren hat die Untersuchung der Fluoreszenz den Vorteil, daß man mit sehr kleinen Metallmengen auskommt, die leichter zu reinigen bzw. zu entgasen sind, indem einerseits die Dampfdrucke nicht sehr hoch zu sein brauchen, und man andererseits auch nur eines kleinen Dampfvolumens bedarf, das überdies nun auch noch leicht auf einheitlicher Temperatur gehalten werden kann. Als Nachteil kommt die nicht sehr große Lichtintensität in Betracht, die nicht durch beliebig lange Expositionszeiten zu kompensieren ist, da in der Regel bereits nach ein bis zwei Stunden sich das Glas des Gefäßes stark zu bräunen beginnt, während gleichzeitig

das Alkalimetall aus seinem Innern verschwindet. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß dieser Prozeß desto schneller verläuft, je sorgfältiger das Metall gereinigt (entgast) war [1]) und daß überdies geringe Temperaturerhöhung sie außerordentlich beschleunigt. Trotzdem eine beträchtliche Anzahl verschiedener Glassorten durchprobiert wurde (gewönliches Thüringer Glas, Jenaer Geräteglas, Schottsches Thermometerglas, amerikanisches Pyrexglas), zeichnete sich in dieser Hinsicht keines besonders vorteilhaft vor den anderen aus.

In der Regel wurde das Metall zur Vorreinigung vier bis acht Stunden unter dauerndem Pumpen im höchsten erreichbaren Vakuum umdestilliert, dann nach dem Vorgang von Dunoyer [2]) eine mittlere Fraktion in ein seitliches Röhrchen abgegossen, dieses vom Destillationsapparat abgeschnitten und möglichst schnell in ein weites Rohr eingeführt, das mit der zur späteren Untersuchung dienenden Kugel in Verbindung stand. Nachdem das mit dem Metall beschickte Rohr zugeschmolzen war, wurde die Kugel mindestens sechs Stunden an der Pumpe auf 350° erhitzt, hierauf erst ein kleiner Teil des Metalls in die Kugel überdestilliert (oder wenn es sich um eine flüssige Legierung handelte, übergegossen), während das Rohr mit dem Rest abgeschmolzen und als Füllung für eine andere Kugel aufbewahrt wurde. Schließlich wurde die Kugel, deren Durchmesser gewöhnlich 8 cm betrug, von der Pumpe abgeschmolzen und in einen elektrischen Ofen eingesetzt, der entsprechende Öffnungen für den Ein- und Austritt des erregenden Lichtes, für die Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung und zur Einführung eines Thermometers besaß. Da das Metall sich stets an der Stelle kondensierte, an der das Thermometer die Außenwand der Kugel berührte, entsprach der Sättigungsdruck in der Kugel der am Thermometer abgelesenen Temperatur, die in den meisten Fällen zwischen 290 und 310° gehalten wurde. Zur Erregung diente das spektral unzerlegte Licht einer Weule-Kohlenbogenlampe, das durch eine lichtstarke Kondensorlinse in der Mitte des Ofens konzentriert wurde; die Fluoreszenzspektra wurden in einer Richtung senkrecht zum erregenden Strahle mit einem Zweiprismenspektrographen photographiert.

Einige der so erhaltenen Spektrogramme sind in Fig. 1 reproduziert: *a* ist das Spektrum des „reinen" K, *b* das des „reinen" Na, *c* das der K-Na-Legierung. Daß auch hier der Begriff der Reinheit noch sehr

[1]) Eine mit wenig vorgereinigter flüssiger K-Na-Legierung gefüllte Kugel, auf deren Wänden das Metall beim Schütteln eine schmierende Spur hinterließ, war nach vielstündigem Erhitzen auf 300° nur schwach gelblich verfärbt.

[2]) Le Radium **9**, 177, 1909.

relativ zu fassen ist, zeigt sich am deutlichsten durch das Auftreten der *D*-Linien auch im Kaliumspektrum, in der Reproduktion allerdings nicht wahrzunehmen, auf den Originalplatten aber immer unverkennbar; ob diese Natriumreste trotz des langen Destillationsprozesses noch im Ausgangsmaterial vorhanden waren, oder ob sie durch die Wirkung des heißen K-Dampfes aus dem Glas frei gemacht werden, konnte nicht festgestellt werden. Die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale der drei Spektren kommen jedoch klar zum Ausdruck: auf *a* eine sehr kräftige Bande im Rot, deren Struktur auf der Reproduktion infolge von Überexposition verwischt ist; auf *b* eine Bandenfolge im Blaugrün und eine zweite etwas schwächer im Rot; auf *c* außer den auch auf *a* und *b* vorhandenen Banden eine weitere Bandengruppe zu beiden Seiten der *D*-Linien. Der Kürze halber seien diese Banden als die rote K-Bande, die rote und die grüne Na-Bande und die gelbe K-Na-Bande bezeichnet.

Tabelle 1. Rote Banden des Na.
Bandenkanten bei Erregung mit weißem Licht.

λ	ν	$\Delta\nu$
6155	16 265	
		110
6195	16 155	
		120
6235	16 035	
		110
6275	15 925	
		105
6315	15 820	
		110
6360	15 710	
		110
6410	15 600	
		115
6460	15 485	
		115
6505	15 370	
		115
6550	15 255	
		110
6600	15 145	
		115
6650	15 030	

Resonanzserie bei Erregung mit den roten Lithiumlinien (nach Wood).

Ordnungszahl	λ	ν	$\Delta\nu$	Mittelwert von $\Delta\nu$	Ordnungszahl	λ	ν	$\Delta\nu$	Mittelwert von $\Delta\nu$
— 3	5942	16 825	157		— 4	6461	15473	137	
— 2	5998	16 668	135		— 3	6519	15336	143	
— 1	6047	16 533	152		— 2	6580	15193	144	
0	**6102**	16 381	146		— 1	6643	15049	146	
+ 1	6158	16 235	157	147,3	0	**6708**	14903	140	139,9
+ 2	6218	16 078	151		+ 1	6772	14763	134	
+ 3	6277	15 927	154		+ 2	6834	14629	136	
+ 4	6338	15 773	143		+ 3	6898	14493	139	
+ 5	6396	15 630			+ 4	6905	14354	103?	
					(+ 5	7015	14251)	119?	
					(+ 6	7074	14132)		

Die grünen Na-Banden, sowohl bei Erregung mit weißem als mit monochromatischem Licht, sind von Wood ausführlich behandelt worden; die von mir erhaltenen Spektra stimmen mit Woods Angaben vollkommen überein, und ich brauche daher nicht weiter auf sie einzugehen; sie sind übrigens auch schon in der Mitteilung von Wiedemann und Schmidt in ihren Hauptzügen richtig beschrieben. Die rote Na-Bande dagegen wurde, wie erwähnt, von diesen Autoren als kontinuierlich bezeichnet, Wood begnügt sich mit der Angabe, daß sie eine deutliche Struktur besitze, hat die Banden jedoch im einzelnen nicht ausgemessen. Da meine Aufnahmen eine solche Ausmessung gestatteten und die ge-

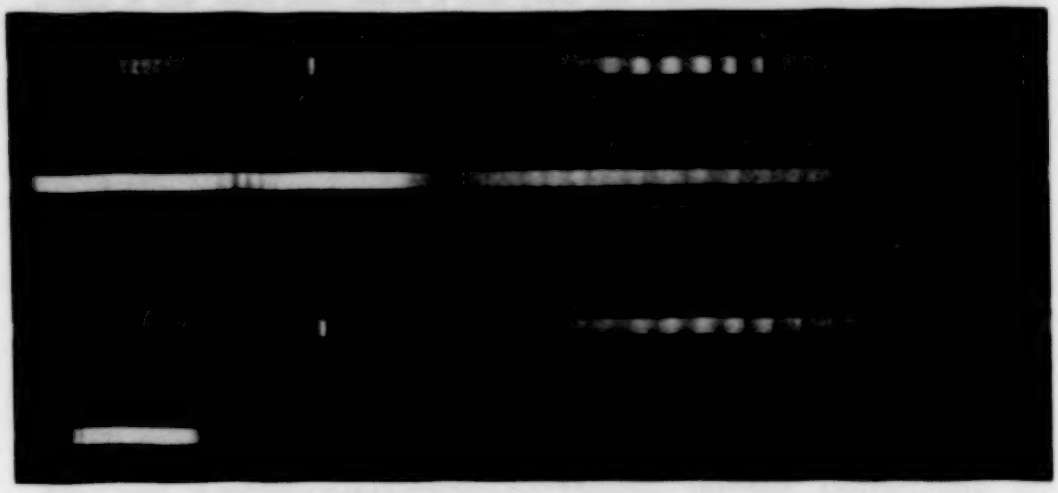


Fig. 1. Fluoreszenzbanden bei Erregung mit weißem Lichte.
a im K, *b* im Na, *c* im K Na, *d* im Na aus Natriumazid.

fundenen Zahlen vielleicht doch gelegentlich von Interesse sein mögen, sind sie in den drei ersten Spalten der Tabelle 1 zusammengestellt. Es ist sehr wohl möglich, daß bei höherem Dampfdruck bzw. bei höheren Temperaturen das Bandensystem sich nach beiden Seiten weiter ausdehnen läßt [1]). Gemessen wurden die nach Violett zu ziemlich scharfen Kanten der kräftigsten Banden, die auf der Reproduktion allein hervortreten, zwischen die aber, nur sehr schlecht definiert, noch schwächere Banden eingeschaltet erscheinen. In den weiteren Spalten der Tabelle 1 sind die Linien eines Resonanzspektrums eingetragen, das Wood bei Erregung mit den beiden roten Li-Linien (als Linien nullter Ordnung in der Tabelle fett gedruckt) erhielt. Wood, der gleich bei der ersten Entdeckung der Resonanzspektren die angenäherte Äquidistanz zwischen den aufeinander folgenden Linien erkannte, diese jedoch auf den Wellenlängen-

[1]) Vgl. hierzu das Barrattsche Na-Absorptionsspektrum in Fig. 2.

maßstab bezog, war der Ansicht, daß für diese beiden im Rot gelegenen Serien die Schrittweite etwa doppelt so groß sei als für alle anderen von ihm untersuchten Resonanzspektra, die dem blaugrünen Bandengebiet des Na angehörten. Dieser Unterschied fällt aber sofort weg, wenn man, wie es fraglos richtiger ist, an Stelle der Wellenlängen die Wellenzahlen einführt. Dann wird für die beiden von den roten Li-Linien erregten Serien die Frequenzdifferenz im Mittel 147 bzw. 140 cm^{-1}, während für die von der Hg-Linie 5173 Å ausgehende Serie $\Delta\nu \sim 142\ cm^{-1}$ ist: das spricht dafür, daß beide Bandenarten nicht nur demselben Molekül angehören, sondern daß auch in beiden der Emissionsprozeß das Molekül

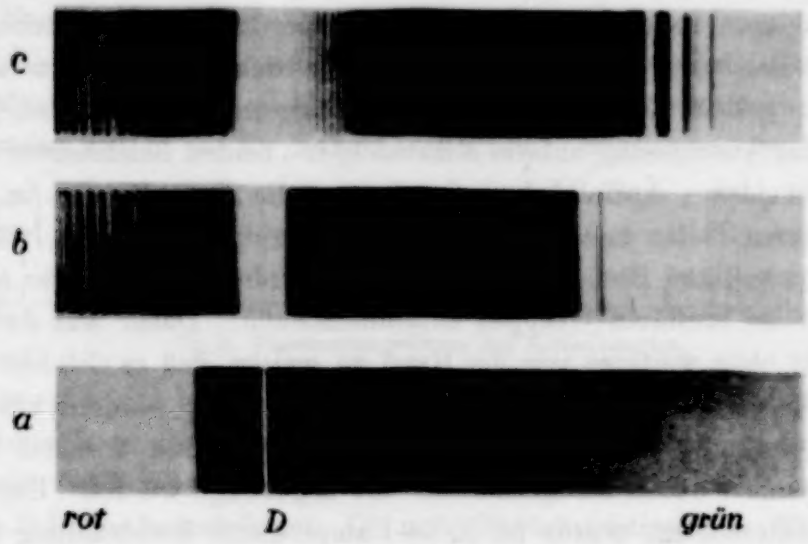


Fig. 2.

in den gleichen Endzustand überführt, da ja die Schrittweite im Resonanzspektrum durch die Kernschwingungsfrequenz des Moleküls im nach der Emission erreichten Zustand bestimmt sein soll; und da die Banden auch in der Absorption auftreten, ist dieser Zustand identisch mit dem der normalen, unerregten Moleküle. Ein wesentlicher Unterschied bleibt allerdings zwischen den beiden Bandenarten des Na bestehen: die Banden im Blaugrün sind, wie auch in der Figur zu erkennen, in Gruppen zusammengefaßt, deren gegenseitiger Abstand wieder etwa 140 cm^{-1} beträgt, so daß jede Linie einer monochromatisch erregten Resonanzserie sich in jeder Bandengruppe an homologer Stelle einreiht [1]). Im roten Bandensystem dagegen findet sich wohl eine annähernde Konstanz der Frequenz-

[1]) Hierauf hat auch schon Wood hingewiesen.

differenz zwischen aufeinander folgenden Teilbanden ($\Delta\nu \sim 115\,\mathrm{cm}^{-1}$), die aber in keinerlei Beziehung zur Schrittweite der Resonanzserien steht: diese fallen in ganz zufällige Intervalle zwischen den Teilbanden [1]). Während also für die Grobstruktur der blaugrünen Banden dasselbe Kernschwingungsquant maßgebend sein muß wie für die Resonanzspektra, d. h. wohl das des unerregten Moleküls, muß in den roten Banden eine andere Kernschwingungsfrequenz als bestimmend für das Gesamtbild zum Ausdruck kommen, etwa die des Moleküls im erregten Zustand. Genaueren Aufschluß hierüber könnte erst ein Studium der Feinstruktur dieser Banden geben.

In den mit dem K-Na-Gemisch erhaltenen Spektren (*c* in Fig. 1) tritt zu den beiden Bandensystemen des Na außer den roten K-Banden noch eine neue Bandenfolge in Gelb, welche die Lücke zwischen den beiden Na-Banden vollkommen schließt. Tatsächlich tritt sogar an den Enden der gelben K-Na-Banden eine Überlagerung mit jenen auf, jedoch sind bei der Ausmessung unterm Mikroskop die beiden Bandenarten sicher zu unterscheiden. Auffallenderweise tragen die K-Na-Banden in ihren langwelligeren Teilen mehr den Charakter der roten Na-Banden, während sie am kurzwelligen Ende sich ähnlich wie die dort benachbarten grünen Na-Banden zu breiteren Gruppen zusammenfassen. Daher war der Verdacht nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß es sich hier nicht um ein eigentliches K-Na-Spektrum handeln möchte, sondern um Teile des Na-Spektrums, die aus irgendwelchen unbekannten Gründen durch die Anwesenheit des K-Dampfes besonders begünstigt werden. Um diese Frage zu entscheiden, wurde im K-Na-Dampf durch Einstrahlung monochromatischen Lichtes ein Resonanzspektrum hervorgerufen. Als Lichtquelle diente eine Heraeussche Hg-Punktbogenlampe, von der, wie die Aufnahmen zeigten, fast ausschließlich die beiden gelben Linien 5770 und 5791 Å zur Wirkung kamen. Von ihnen ging je eine Resonanzserie aus, mit 3 antistokesschen und 19 Gliedern positiver Ordnung, deren Schrittweite von $125\,\mathrm{cm}^{-1}$ nach Rot zu bis auf $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ abnahm, also sich sehr merklich von der Frequenzdifferenz, wie sie in den grünen und roten Resonanzspektren des Na vorkommt, unterschied. Die relativ starke Abweichung von der Konstanz der Energiedifferenzen spricht ebenso wie der absolut niedrige Wert der $\Delta\nu$ für ein sehr lose gebundenes Molekül, und da überdies die Banden auch wieder im Absorptionsspektrum

[1]) Das gleiche gilt auch für die Resonanzspektra in den grüngelben Banden des Joddampfes.

auftreten, also der bei dem Emissionsprozeß erreichte Endzustand dem Molekül angehören muß, hat man dieses Spektrum wohl sicher einer anderen Molekülart zuzuschreiben als die roten und die grünen Na-Banden.

In Fig. 2 sind die von Barratt publizierten Absorptionspektren reproduziert, unter Beibehaltung der in Fig. 1. eingeführten Numerierung, und zwar sind, um den Vergleich zu erleichtern, die Photogramme im Negativ wiedergegeben, so daß also die Absorptionslinien hell auf dunklem Grunde erscheinen. Man sieht, daß im gesamten Habitus die Spektren *a*, *b* und *c* der beiden Abbildungen das gleiche Verhalten zeigen, während in den Einzelheiten doch recht beträchtliche Unterschiede zutage treten, die, wenn man die von Barratt mitgeteilten Zahlentabellen mit heranzieht, noch deutlicher werden. Insbesondere erstrecken sich nach Barratt die K-Na-Banden viel weniger weit nach langen Wellen, er gibt oberhalb der *D*-Linien nur noch zwei Bandenkanten an, während auf den Fluoreszenzaufnahmen kein Zweifel besteht, daß diesem Spektrum noch zahlreiche Teilbanden weiter im Rotorange angehören. Möglicherweise waren sie

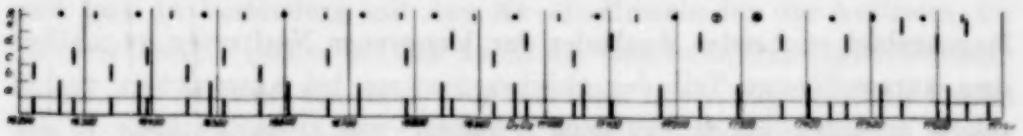


Fig. 3. Fluoreszenzspektrum des K-Na-Dampfes.

bei Barratt, der bei viel höheren Drucken und überdies in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitete, durch die roten Banden des Na verdeckt, die ihrerseits bei Barratt im Gegensatz zu meinen Aufnahmen bis unmittelbar an die *D*-Linien heranreichen. Die unter Berücksichtigung der Fluoreszenzaufnahmen nur im K-Na-Dampf auftretenden Banden sind in Tabelle 2 zusammengestellt, soweit sie sich auch bei Barratt finden, sind dessen Wellenlängenangaben in Klammern beigefügt. Sie lassen sich ohne allzugroße Willkür in mehrere Folgen annähernd äquidistanter Teilbanden zerlegen, wie das durch die vorgestellten Bezeichnungen *a*, *b* usw. angedeutet und in Fig. 3 schematisch dargestellt ist. In die oberste Zeile der Fig. 3 sind unter *R* die Linien eingetragen, die in dem durch das Hg-Licht ausgelösten Resonanzspektrum ausgemessen wurden: sie zerfallen in zwei Serien mit der auch für die Teilbanden charakteristischen Schrittweite — die erregenden Linien sind durch Kreise markiert. Nicht mit eingetragen sind in der Figur die weiter nach dem Blaugrün zu sich anschließenden breiteren Bandengruppen, deren Wellenlängen und Wellenzahlen man in der 5. und 6. Spalte der Tabelle 2 findet. Hier wird die Analyse der Spektren dadurch erschwert, daß die bis in dasselbe Wellen-

Tabelle 2. Bandenkanten der „gelben K-Na-Banden".

λ	ν	λ	ν	λ Schwerpunkt breiterer Bandengruppen	ν Schwerpunkt breiterer Bandengruppen
c 6189	16 153	*c* 5907	16 924	5641	17 720
b 6163	16 221	D_1 *a* 5896 (D_1)	16 956	5620	17 790
a 6148	16 261	D_2 *d* 5890 (D_2)	16 973	5598	17 860
c 6140	16 282	*c* 5865 (5867)	17 045	5568	17 960
b 6118	16 340	*a* 5860	17 060	5538	18 052
a 6103	16 380	*d* 5845 (5846)	17 103	5508	18 150
c 6098	16 432	*a* 5820 (5824)	17 177	5476	18 255
b 6076	16 453	*d* 5800 (5807)	17 236	5445	18 360
a 6063	16 489	*a* 5780 (5784)	17 296	5410	18 480
c 6055	16 510	*d* 5758 (5764)	17 362	5372	18 610
b 6035	16 565	*a* 5744 (5746)	17 404	5334	18 740
a 6020	16 606	*d* 5725 (5729)	17 462	5302	18 855
c 5998	16 667	*a* 5708 (5712)	17 514	5267	18 980
a 5981	16 715	*e* 5698 (5696)	17 545	5235	19 100
c 5955 (5955)	16 788	*d* 5680 (5681)	17 600		
a 5936	16 841	*e* 5665 (5667)	17 647		
d 5931 (5932)	16 856				

längengebiet reichenden Ausläufer der blaugrunen Na-Banden gegenüber dem kurzwelligeren Teil des gleichen Systems bei Anwesenheit von K relativ an Intensität zu gewinnen scheinen, was vielleicht auch in der Reproduktion bei einem Vergleich zwischen *b* (oder *d*) mit *c* noch zu erkennen ist.

Nach Rot zu stoßen an die „gelben K-Na-Banden" unmittelbar die roten K-Banden, und es ist bemerkenswert, daß auch hier wieder das K-Spektrum weiter nach links, d. h. in Richtung auf die K-Na-Banden zu, sich zu erstrecken scheint, wenn man die Emission eines K-Na-Gemisches untersucht, als wenn man mit reinem K-Dampf arbeitet. Die Lage der kräftigsten K-Fluoreszenzbanden ist von Wood und Carter[1]) im Gebiet von 6346 bis 6768 Å ausgemessen worden, ihre Angaben stimmen mit meinen Photogrammen im ganzen gut überein, nur konnte ich auf den Kaliumaufnahmen die K-Banden weiter ins Gelb bis 6266, auf den K-Na-Aufnahmen sogar bis 6213 Å verfolgen[2]).

[1]) Phys. Rev. **27**, 107, 1908.

[2]) Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß in dem gleichen Spektralgebiet, von 6500 bis 5700 Å, von Wood noch ein weiteres Bandenfluoreszenzspektrum im Na-Dampf aufgefunden wurde, das bei Erregung durch elektrische Entladung auftritt, sich gleichfalls von Rotorange bis etwas über die *D*-Linien hinaus nach Grüngelb erstreckt, und weder mit den roten Banden des Na noch mit den gelben Banden des K-Na zusammenfällt. Dagegen ist von H. Bentler, Bogdamy und Polanyi (Naturwissensch. **14**, 164, 1926) bei chemischen Reaktionen des Na mit

Nach dem bisher Mitgeteilten könnte man trotz einzelner übrig bleibender Unsicherheiten als bewiesen annehmen, daß die gelben K-Na-Banden wirklich einem K-Na-Molekül angehören, und daß somit auch die roten K-Banden sowie die roten und grünen Na-Banden mit Recht einem K_2- bzw. Na_2-Molekül zugeschrieben werden. Hiergegen läßt sich aber doch noch ein schwerwiegender Einwand erheben: Dunoyer hat angegeben, daß man durch sorgfältige Reinigung des Na in der oben beschriebenen Weise es erreichen kann, daß die Bandenfluoreszenz des Na ganz unterdrückt wird und auch bei Erregung mit weißem Licht in der Emission ausschließlich die *D*-Linien wahrzunehmen sind. Dunoyer schreibt daher die Banden nicht dem Na selbst zu, sondern einer Verbindung des Na mit irgend einer Verunreinigung, und da er glaubt nachgewiesen zu haben, daß es sich dabei nicht um Wasserstoff handeln kann, vermutet er, daß irgend ein relativ schwer flüchtiger Bestandteil der organischen Flüssigkeit (Benzin u. dgl.), unter der das technische Na aufbewahrt wird, bei einfacher Destillation des Metalls stets mit übergeht und dann in Verbindung mit dem Na die Ursache für das Auftreten der Banden bildet. Sicher ist, daß durch die mehrfache fraktionierte Destillation das Na von den ihm wohl zunächst stets zugemischten Resten von K befreit wird, und daß so die eventuell auftretenden gelben K-Na-Banden im Fluoreszenzspektrum zum Verschwinden gebracht werden. Das kommt aber natürlich nicht für die eigentlichen Na-Banden im Rot und Blaugrün in Betracht. Nun ist meines Wissens diese Untersuchung Dunoyers nie von anderer Seite erfolgreich wiederholt worden[1]) und

---

Chlor, Sublimat usf. die Emission von Banden beobachtet worden, die sie nach dem von Wood in der Phys. ZS. **9**, 460, 1908 veröffentlichten Photogramm mit jenen durch elektrische Entladungen hervorgerufenen Banden identifizieren zu können glaubten. In einer anderen Publikation (Astrophys. Journ. **33**, 72, 1911), die den genannten Autoren anscheinend entgangen ist, geben Wood und Galt auch die Wellenlängen der betreffenden Banden an, die tatsächlich mit den von Polanyi mitgeteilten vollständig koinzidieren. Im Gegensatz zu den übrigen Fluoreszenspektren besitzen diese Banden keinerlei Analogon im Absorptionsspektrum des Na-Dampfes, ihre Emission entspricht also nicht einem Übergang in den unerregten Normalzustand der Moleküle. Dabei ist die Frequenzendifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Teilbanden ungefähr ebenso groß wie in den roten und blaugrünen Resonanzspektren des Na ($\Delta\nu \sim 145\ \mathrm{cm}^{-1}$). Da Polanyi und seine Mitarbeiter die gleichen Banden bei verschiedenen Reaktionen neben den Na-Serienlinien beobachtet hatten, ist es kaum denkbar, daß sie einer der bei diesen Reaktionen entstehenden Verbindungen angehören, sondern man wird sie wohl Übergängen zwischen höheren Erregungsniveaus der gleichen Moleküle zuschreiben müssen, von denen auch die grünen und roten Na-Banden stammen.

[1]) Bei Minkowski (Ann. d. Phys. **371**, 226, 1921) findet sich eine Anmerkung, wonach durch vielstündiges Umdestillieren im Vakuum die blaugrünen

auch mir ist dies, um das Resultat vorwegzunehmen, nicht gelungen, wenngleich einige Andeutungen in diesem Sinne sich ergeben. Dabei ist anzunehmen, daß in Anbetracht der großen Fortschritte, die seit 1910 die Vakuumtechnik gemacht hat, die Entgasung während der Vorbehandlung des Na bei meinen Versuchen nicht schlechter war als bei Dunoyer. Zunächst wurden bei der Präparation des Na-Dampfrohres Dunoyers Maßregeln möglichst genau kopiert; doch trat stets die grüne Fluoreszenz auf. Es wurden dann weiter die beim Beschicken einer Kugel im abgeschmolzenen Ansatzrohr zurückgebliebenen Metallreste, die im Dunoyerschen Sinne jedesmal besser gereinigt sein müßten, immer wieder zur Beschickung neuer Kugeln verwandt, doch ohne jeden merklichen Erfolg. Es wurde ferner eine Kugel mit einem seitlichen Rohre versehen, das, während in der erhitzten Kugel die Fluoreszenz beobachtet wurde, aus dem Ofen herausragte, so daß das Metall allmählich in diesen kalt gehaltenen Ansatz überging; wären wirklich flüchtige organische Substanzen, die sich durch fraktionierte Destillation beseitigen lassen, die Ursache der grünen Fluoreszenz, so müßten sie mit dem ersten Teil des Na abdestillieren und gleichzeitig die grüne Fluoreszenz verschwinden; in Wahrheit aber trat dies erst ein, wenn die letzten Reste des metallischen Bodenkörpers aus der Kugel verschwunden waren, während dann allerdings in dem nunmehr überhitzten Dampf die *D*-Linienemission noch längere Zeit anhielt. Nur wenn die Kugel nicht von der Pumpe abgeschmolzen war und die Fluoreszenzbeobachtung während fortdauernder Entgasung vorgenommen wurde, schienen manchmal die grünen Banden im Verhältnis zu den *D*-Linien etwas weniger intensiv zu sein, ohne jedoch je ganz zu verschwinden; auch traten sie, wenn dann die Kugel abgeschmolzen wurde, stets wieder mit voller Stärke hervor.

Um die Möglichkeit der Einwirkung von organischen Dämpfen ganz auszuschließen, wurde dann Na verwandt, das nie mit irgendwelchen organischen Flüssigkeiten in Berührung gewesen war, sondern das im Hochvakuum durch Erhitzen von Natriumazid erzeugt und nach Abpumpen des entstehenden N_2 in die Kugel überdestilliert wurde. In den so erhaltenen Na-Dampffüllungen trat die grüne Fluoreszenz mit besonderer Intensität auf — das Spektrum *d* in Fig. 1 rührt von einer derartigen Aufnahme her. Dies Ergebnis spricht gleichzeitig gegen die ja sonst naheliegende Vermutung, daß doch der im technischen Na stets reichlich

Na-Banden im Absorptionsspektrum etwas schwächer werden, während ein analoger Einfluß auf die roten Banden, die von Dunoyer allerdings überhaupt nicht erwähnt werden, nicht zu erkennen sei.

okkludierte und nur äußerst schwer ganz zu entfernende Wasserstoff einen Einfluß auf das Entstehen der Banden haben könnte, denn größere Mengen von H_2 dürften bei Erhitzen des Azids kaum in Freiheit gesetzt werden.

Endlich wurde auch noch nach der im Anschluß an die älteren Warburgschen Versuche von Pirani und Flachs[1]) beschriebenen Methode mit Hilfe eines Glühelektronenstroms aus geschmolzenem Natriumnitrat metallisches Na durch die Glaswand in das Innere der evakuierten Kugel hineinelektrolysiert. Das gleiche Verfahren ist vor kurzem, anscheinend ohne Kenntnis der Veröffentlichung von Pirani und Flachs, aber ganz identisch in allen Einzelheiten von Burt[2]) angewandt worden, um möglichst reines Na im Hochvakuum auf seine lichtelektrischen Eigensckaften zu untersuchen. Es ist vielleicht zu bezweifeln, ob man sich wirklich auf die unbedingte Reinheit des so gewonnenen Metalls verlassen darf, Pirani und Flachs haben sogar im Gegenteil die Methode benutzt, um letzte Verunreinigungen, die auch durch langdauerndes Erhitzen des Glases bis dicht unter die Erweichungstemperatur nicht zu beseitigen sind, aus der Glaswand auszutreiben, wobei sie doch vermutlich von Na gebunden werden dürften: jedenfalls aber enthält solchermaßen dargestelltes Na nicht die Verunreinigungen, die von der Aufbewahrung unter organischen Flüssigkeiten herrühren[3]). Zuerst wurde eine Lampe untersucht, die weitgehend entgast, aber schon vor Beginn der Elektrolyse von der Pumpe abgeschmolzen worden war; in dieser Lampe trat, als sie in der üblichen Weise mit weißem Licht erregt wurde, die grüne Fluoreszenz mit mindestens derselben Intensität auf wie in den Kugeln, in die metallisches Na eindestilliert worden war. Eine zweite Lampe wurde während des elektrolytischen Prozesses an der Pumpe belassen und die Evakuierung bis zu seinem Abschluß fortgeführt; auch hier waren die grünen Fluoreszenzbanden zu erregen, immerhin schien ihre Intensität im Vergleich mit den *D*-Linien geringer als sonst. Da es bekannt ist, wie leicht die Alkalimetalle mit Hg reagieren[4]), wurde bei diesem Versuch (wie übrigens nach Möglichkeit auch bei allen anderen) ganz besonders darauf geachtet, daß das Na nicht mit Hg-Dampf in Berührung kam: die Kugel war, vor

[1]) ZS. f. techn. Phys. **3**, 232, 1922.

[2]) Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 87, 1925 und Phil. Mag. **49**, 1168, 1925.

[3]) Vielleicht ist es in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Dunoyer, allerdings ohne Angabe von Gründen, erwähnt, es sei für die Versuche am günstigsten, wenn man mit Thüringer Glas arbeitet; ich konnte freilich, wie schon erwähnt, keinerlei Einfluß der verschiedenen von mir verwandten Glassorten erkennen.

[4]) Vgl. z. B. Dunoyer, Le Rad. **9**, 209, 1909.

der Beschickung mit Na, während vier Stunden auf 400° erhitzt worden, und zwischen Pumpe und Kugel war von Anfang an ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr eingeschaltet.

Zusammenfassung. Als bisheriges Ergebnis dieser Versuche, die weiter fortgesetzt werden sollen, läßt sich also feststellen, daß die Bandenfluoreszenz des Na sicher nicht, wie Dunoyer meint, an die Anwesenheit organischer Verunreinigungen gebunden ist und also auch nicht von einer chemischen Verbindung mit einer solchen herrühren darf. Da andererseits sicher neue Banden auftreten, die durch eine nur ihnen eigentümliche Frequenzendifferenz in ihren Resonanzserien charakterisiert sind, wenn K und Na gleichzeitig anwesend sind und man daher allen Grund hat, diese einem K-Na-Molekül zuzuschreiben, scheint es zwingend, auch die im K und Na allein auftretenden Banden von K_2- bzw. Na_2-Molekülen herzuleiten; dabei müssen die roten und die grünen Bandengruppen des Na_2 bei gleicher Schrittweite in ihren Resonanzspektren demselben Grundzustand des Na_2-Moleküls angehören. Wenn aber wirklich, wie es die Versuche von Dunoyer zeigen und auch einige meiner Beobachtungen wenigstens als wahrscheinlich erweisen, Bedingungen existieren, unter denen diese Banden nicht auftreten, so müßten eben diese Bedingungen die Bildung der mehratomigen Na-Moleküle verhindern bzw. ihren Zerfall begünstigen, etwa durch eine katalytische Wirkung an den Wänden, die unter anderen Umständen infolge von „Vergiftung" durch adsorbierte Gase unschädlich gemacht wird; ähnlich wie nach den Versuchen von Wood je nach den besonderen Versuchsbedingungen H-Atome sich bei elektrischer Entladung durch ein mit Wasserstoff gefülltes Rohr in großer Konzentration anreichern oder bei jedem Wandzusammenstoß sich wieder zu H_2-Molekülen vereinigen.

Schließlich sei noch eine Bemerkung über das Auftreten der *D*-Linien gemacht, die, wie schon Wiedemann und Schmidt und später auch Wood fanden, stets neben den Banden in der Fluoreszenz des Na-Dampfes beobachtet werden. Bei der Dampfdichte, wie sie einer Temperatur von 300° entspricht ($p = \cdots$), ist die eigentliche Resonanzstrahlung nur noch auf eine äußerst dünne Schicht an der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes beschränkt („Oberflächenresonanz") und infolge der gegenseitigen Störung durch benachbarte Atome auch bei polarisierter Erregung ganz unpolarisiert. Die hier zur Beobachtung gelangende Strahlung dagegen stammt aus dem Innern des Dampfvolumens[1]), und ist, wenn die Beobachtung senkrecht

[1]) Aus diesem Grunde muß es sich auch um sehr stark verbreiterte Linien handeln; das gleiche folgt aus der Tatsache, daß im Spektrum der erregenden

zur Primärstrahlrichtung erfolgt, auch bei unpolarisierter Erregung im ganzen zu etwa 20° polarisiert. Ich habe mich durch spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichtes davon überzeugt, daß dies nicht nur für die Bandenfluoreszenz zutrifft, sondern auch für die D_2-Linie, während die D_1-Linie wie auch sonst immer völlig unpolarisiert erscheint. Dieses vorläufig nur qualitativ gesicherte Resultat würde dafür sprechen, daß auch die D-Linienemission, wie sie durch Einstrahlung weißen Lichtes in Na-Dampf von relativ hoher Dichte hervorgerufen wird, nicht von den normalen Na-Atomen herrührt, denen man die Resonanzstrahlung zuschreiben muß. Näheres hierüber wird sich erst sagen lassen, wenn die auch in dieser Richtung fortzuführenden Untersuchungen quantitative Schlüsse zulassen werden.

Ein Teil der für diese Arbeit verwandten Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die ich vom Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft erhalten habe. Herrn B. Rosen, der mich durch das Ausmessen zahlreicher Spektra unterstützt hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Berlin, Physik. Institut der Universität, Juni 1926.

Lichtquelle das Zentrum der D-Linien nur mit äußerst geringer Intensität enthalten sein durfte. Es ist beachtenswert, daß gleichwohl in K-Na-Dampfgemischen bei Temperaturen ($< 200°$), bei denen der Na-Dampfdruck noch relativ gering ist, die D-Linien bei Erregung mit dem Kohlebogenlicht schon kräftig hervortreten, d. h. auch die Anwesenheit von K-Dampf scheint in Na-Dampf von geringer Dichte verbreiternd auf die D-Linien zu wirken.

Die Lichtemission beim Zerfall von Chlorazid.

Von **K. Gleu** in Frankfurt a. M.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1926.)

Chlorazid zerfällt bei einem Druck von 2 mm Quecksilber unter rotem Leuchten in Stickstoff und Chlor: $2\,N_3Cl = 3\,N_2 + Cl_2$, wenn man das Gas aus einer Kapillaren in ein auf 400° geheiztes weiteres Rohr strömen läßt. Das Spektrum dieses Leuchtens zeigt im Rot ein bisher nicht beobachtetes Bandensystem von vier Bandengruppen. Die rote Kante der beiden mittleren starken Bandengruppen liegt bei 6668 bzw. 6283 Å. Dieses Bandensystem ist wahrscheinlich einem Molekül aus Stickstoff- und Chloratomen zuzuschreiben. Das Chlorazidzerfallsleuchten emittiert intensiv kurzwellige ultraviolette Strahlung, welche das Reaktionsrohr zu starker blauer bis violetter Fluoreszenz anregt. Das Spektrum des Chlorazidzerfallsleuchtens im Ultraviolett ist identisch mit dem zuerst von v. Angerer entdeckten kontinuierlichen Chlorspektrum mit den beiden Hauptmaxima bei 3060 und 2570 Å. Im Chlordioxydzerfallsleuchten, das analog erzeugt werden kann, tritt dieses kontinuierliche Chlorspektrum nicht auf. Wasserstoff und noch schöner Stickstoffwasserstoffsäure als Zusatzgas zum Chlorazid ruft ein äußerst intensives rein weißes Leuchten hervor, dessen sichtbares Spektrum mit dem sogenannten α-Band des Ammoniaks von Eder identisch ist. Das ebenfalls intensive ultraviolette Spektrum dieses Leuchtens zeigt eine charakteristische Erweiterung des Ammoniakspektrums in diesem Gebiet. Außer der bisher allein bekannten Hauptbande mit zwei zentralen Maxima bei 3360 und 3370 Å tritt eine offenbar analog gebaute langwelligere Bande auf, deren entsprechende Maxima bei 3742 und 3752 Å liegen. Das gegenseitige Verhältnis dieser beiden Banden scheint durchaus demjenigen zu entsprechen, das zwischen den beiden (C + H) Banden bei 4315 und 3890 Å besteht. Dem kurzwelligen Ende dieser beiden Banden schließt sich je eine ähnlich intensive, aber völlig anders gebaute Bande an. Diese beiden neuen Banden haben unter sich gleiche Struktur; sie bestehen aus einer verhältnismäßig geringen Zahl ziemlich weit getrennter Linien, die auf der kurzwelligen Seite in einer scharfen Kante bei 3240 bzw. 3610 Å endigen, und auch einem (N + H)-Molekül zukommen. Ob eine weitere nach rot zu abschattierte Bande mit zwei Hauptkanten bei 3022 und 3040 Å diesem System angehört, bleibt unentschieden. Banden des Stickstoffmoleküls sind in keinem Fall beobachtet worden.

1. Einleitung. Chemilumineszenzerscheinungen sind seit langem in großer Zahl bekannt[1]); doch verlaufen die meisten derartigen bisher bekannten Reaktionen im kondensierten System und noch dazu fast ausschließlich zwischen kompliziert zusammengesetzten Stoffen, so daß von der spektroskopischen Untersuchung des ausgestrahlten Lichtes nur geringe Ausbeute zu erhoffen ist. In den letzten Jahren ist nun eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich mit der Anregung der Linienspektra der Metalle durch Lumineszenzreaktionen im gasförmigen Zustand

[1]) Ältere Literatur bei Trautz, ZS. f. phys. Chem. **53**, 1, 1905.

beschäftigen; besonders auf dem Gebiet der Reaktion Alkalimetalldampf + Halogen liegt schon eine stattliche Zahl von Veröffentlichungen vor[1]). Dagegen sind einfache Lumineszenzreaktionen der Metalloide nur in geringer Zahl bekannt und im Zusammenhang mit der Anregung von Bandenspektren selten genauer untersucht. Das schönste Beispiel für eine derartige Reaktion wäre der von Strutt in einer großen Zahl von Arbeiten studierte aktive Stickstoff[2]); er wäre es, wenn man den Übergang aktiver Stickstoff → gewöhnlicher Stickstoff als chemische Reaktion auffassen könnte. Doch ist bisher trotz aller Bemühungen noch keine völlig überzeugende Klarstellung der Natur des aktiven Stickstoffs gelungen. Neben den chemischen Deutungen, daß der aktive Stickstoff aus Stickstoffatomen[3]) oder N_3-Molekülen[4]) besteht, existiert eine mehr physikalische von Birge[5]), wonach die Aktivität auf angeregte metastabile gewöhnliche Stickstoffmoleküle zurückzuführen ist. Sollte die letztere Anschauung der Wirklichkeit entsprechen, so wäre natürlich auch die Einreihung dieses Leuchtens als Chemilumineszenz hinfällig.

Das nächst einfachere Beispiel dürfte wohl das von Stuchtey auch spektroskopisch untersuchte Leuchten beim Zerfall von Ozon sein[6]). Andere spektroskopisch untersuchte Leuchterscheinungen, z. B. das Leuchten bei der Oxydation von Phosphor-[7]) und Schwefelverbindungen[8]), sind schon wesentlich komplizierter.

Stellt man sich die Aufgabe, neue einfache Lumineszenzreaktionen aufzufinden und in Hinblick auf die Spektren zu untersuchen, so muß es naheliegen, Stickstoffverbindungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Denn der Stickstoff ist, zunächst was die Spektroskopie betrifft, ausgezeichnet durch eine große Zahl charakteristischer und gut durchuntersuchter Bandensysteme. Und von der chemischen Seite des Problems aus betrachtet, existiert eine Reihe von energiereichen Stickstoffverbin-

---

[1]) Haber und Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922; Beutler und Polanyi, Naturwiss. **13**, 711, 1925; Fränz und Kallmann, ZS. f. Phys. **34**, 924, 1925; Ramdas, Nature **115**, 533, 1925; Lialitowk und Terenin, Naturwiss. **14**, 83, 1926; Beutler, Bogdandy und Polanyi, Naturwiss. **14**, 164, 1926.

[2]) Erwähnt sei nur: Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 219, 1911; Strutt und Fowler, ebenda, S. 377, 1911; Rayleigh, ebenda **102**, 453, 1923.

[3]) Strutt, ebenda **85**, 221, 1911; **87**, 187, 1912; Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

[4]) Trautz, ZS. f. Elektrochem. **25**, 297, 1919.

[5]) Birge, Nature **114**, 642, 1924.

[6]) Stuchtey, ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 161, 1920.

[7]) Emeleus, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1362, 1925.

[8]) Gleu, Diss. Frankfurt a. M. 1923 (nicht gedruckt).

dungen, bei deren Zerfall man Leuchten erwarten wird. Als einfachstes Beispiel derartiger energiereicher Stickstoffverbindungen wurde die Untersuchung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer einfachsten Derivate in Angriff genommen, von denen das Chlorazid in dieser Arbeit behandelt ist.

2. Herstellung des Leuchtens. Experimentell kam es zunächst darauf an, die Leuchterscheinungen überhaupt zu verwirklichen, denn bei der enormen Explosivität der Azide war es gar nicht abzusehen, ob es gelingen würde, diese Verbindungen zu einem gleichmäßigen kontinuierlichen Zerfall zu bringen, ohne daß die Zerfallsreaktion unter Explosion in die Entwicklungsgefäße zurückschlägt. Noch dazu wurde von vornherein darauf verzichtet, die Explosivität durch Zumischen indifferenter Gase zu vermindern, was nur auf Kosten der Lichtintensität hätte geschehen können. Aus dieser Beschränkung ergab sich ganz von selbst, daß der erwünschte Reaktionsverlauf nur bei tiefen Drucken (einige Millimeter Quecksilber) zu erwarten war. Nun war schon von früher her bekannt [1]), daß es gelingt, eine andere, wenn auch nicht annähernd in dem Maße wie Chlorazid explosive Verbindung, das Chlordioxyd, zum gleichmäßigen Zerfall unter Leuchten zu bringen, einfach, indem man das Gas bei einem Druck bis herauf zu Wasserstrahlvakuum aus einer Kapillaren in ein weiteres auf 200 bis 300° geheiztes Rohr strömen läßt. Das rote Leuchten, das man bei ganz geringen Chlordioxydmengen nur im geheizten Rohr beobachtet, schlägt bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten bis an die Übergangsstelle Kapillare—weites Rohr zurück und setzt sich, bei Wasserstrahlvakuum in Form einer kleinen Flamme, bei 2 mm Druck als gleichförmig rot leuchtende Zone direkt vor der Kapillaren fest, ohne daß Zurückschlagen durch die Kapillare eintritt.

Nach diesem einfachen Verfahren wurde nun versucht, auch die gasförmigen Azide zum Leuchten zu bringen. Aber gleich die ersten Versuche mit dem Grundkörper der ganzen Reihe, der Stickstoffwasserstoffsäure selbst, fielen nicht sehr ermutigend aus. Die Anordnung war kurz folgende: die Stickstoffwasserstoffsäure strömte durch eine Kapillare zunächst in ein auf etwa 400° geheiztes Rohr, dann weiter durch ein zweites auf helle Rotglut erhitztes Porzellanrohr, das dazu dienen sollte, etwa im ersten Rohre dem Zerfall entgangene Stickstoffwasserstoffsäuremengen völlig zu zerstören. (Es erfüllte diese Aufgabe aber nur ganz unvollkommen, siehe weiter unten.) Eine Ölpumpe der Siemens-Schuckert-

[1]) Gleu, Diss. S. 26.

werke (von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt) hielt bei strömendem Gas einen Druck von 1 bis 2 mm Quecksilber aufrecht.

Läßt man nun bei dieser Anordnung Stickstoffwasserstoffsäuregas zunächst in ganz geringen Mengen einströmen, so sieht man an der Wand des ersten auf 400° geheizten Rohres eine große Zahl kleiner Lichtpunkte aufblitzen, während der Gasraum völlig dunkel bleibt. Diese Lichtpunkte sind nichts anderes als ganz kleine vorher unsichtbare Staubkörnchen, an denen sich die Stickstoffwasserstoffsäure ohne Lichtausstrahlung katalytisch zersetzt, die aber selbst durch die Zerfallswärme bis zum Leuchten erhitzt werden. Im zweiten, auf helle Rotglut erhitzten Ofen bemerkt man auch im Gasraum ein schwaches weißliches Leuchten, das aber um so schwächer ist, je mehr man Spuren von Fremdgasen, vor allem Luft, ausschließt. Erhöht man nun allmählich die Stickstoffwasserstoffsäuremenge, so verstärkt sich dieses schwache weißliche Leuchten noch etwas, bis plötzlich Zurückschlagen in das Entwicklungsgefäß unter Explosion erfolgt.

Auch in dem auf Rotglut erhitzten Rohre tritt noch nicht annähernd ein vollständiger Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure ein; man erkennt dies daran, daß am Austrittsende die Staubkörnchen noch leuchten, als Zeichen dafür, daß noch nach dem Passieren der rotglühenden Zone unzersetzte Stickstoffwasserstoffsäure vorhanden ist. Tatsächlich kann man auch in einem durch flüssige Luft gekühlten Ausfriergefäß, das man zwischen Rohr und Pumpe einlegt, große Mengen unveränderter Stickstoffwasserstoffsäure nachweisen.

Faßt man diese häufig wiederholten Versuche zusammen, so hat es den Anschein, als ob von Fremdgasen völlig freie Stickstoffwasserstoffsäure beim Strömen durch völlig staubfreie auf 400° oder gar Rotglut erhitzte Rohre bei einem Druck von 1 mm Quecksilber überhaupt nicht in merklichem Betrage zerfällt. Erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit, und damit bei konstanter Pumpleistung auch den Druck, so tritt von einer bestimmten Grenze ab plötzlich der Zerfall explosionsartig ein, wobei ein Leuchten nie beobachtet wurde.

Nach diesen fehlgeschlagenen Versuchen war es nun doppelt erfreulich, im Chlorazid ein überraschend schönes Beispiel einer Lumineszenzreaktion aufzufinden. Macht man die soeben bei der Stickstoffwasserstoffsäure beschriebenen Versuche mit Chlorazid, so beobachtet man bei geringen Chlorazidmengen im auf 400° erwärmten Rohre ein rotes Leuchten, das sich bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten bis an die Mündung der Kapillaren zurückzieht. Der Zerfall des Chlorazids in

Stickstoff und Chlor: $2\,N_3Cl = 3\,N_2 + Cl_2$, einmal eingeleitet, geht also auch außerhalb des Ofens vor sich und schlägt, ganz ähnlich wie es beim Chlordioxyd schon beschrieben wurde, nicht explosionsartig durch die Kapillare zurück. Neben diesem roten Leuchten sieht man gleichzeitig die Glaswand lebhaft in bläulichem Farbtone fluoreszieren als zunächst qualitatives Anzeichen dafür, daß während des Zerfalls intensiv ultraviolettes Licht ausgestrahlt wird. Im zweiten, auf Rotglut erhitzten Ofen tritt kein Leuchten ein, weil offenbar das Chlorazid schon im ersten Ofen vollständig zerfällt.

Freilich verhielt sich das Chlorazid bei den ersten Versuchen durchaus nicht ganz harmlos, und während einer Reihe von Wochen wechselten die Tage, an denen die zertrümmerte Apparatur aufgebaut wurde, mit denen, wo sie wieder explodierte, in zwangsläufiger Regelmäßigkeit miteinander ab. Die endgültige Arbeitsweise, nach der es gelang, das Chlorazid völlig gefahrlos zu handhaben, soll nun beschrieben werden.

Das Chlorazid ist nach dem einfachen Verfahren von Raschig[1]) durch Ansäuern eines äquimolekularen Gemisches aus Natriumhypochlorit- und Natriumazidlösungen in elegantester Weise zugänglich. Wichtig ist, daß man es nicht zu isolieren braucht, sondern es an der Apparatur in dem Maße, wie es verbraucht wird, darstellen kann, so daß nie größere Mengen von Chlorazid auf einmal vorhanden sind. Es wurden etwa fünffach molare Lösungen an Natriumazid (Lösungen von 100 g technichem Natriumazid in 250 ccm Wasser sind fast genau fünffach molar und können nach dem Abfiltrieren von unlöslichen Verunreinigungen des technischen Azids direkt verwandt werden) und dreifach molare Lösungen an Natriumhypochlorit benutzt; zum Ansäuern diente 2,5 molare Schwefelsäure.

Von besonderer Bedeutung, gerade was die Sicherheit in der Handhabung des Chlorazids angeht, ist es, das Natriumhypochlorit richtig herzustellen; am besten eignen sich Lösungen mit etwa 8 bis 10 Proz. freiem Alkali. Ist der Alkaligehalt höher, so muß man später bei der Darstellung des Chlorazids zunächst eine Menge Schwefelsäure zusetzen, ohne daß sich das Chlorazid richtig entwickelt. Läßt man das Gas in diesem Stadium in den Ofen eintreten, so tritt unfehlbar Explosion ein, und die meisten der anfangs erlebten Explosionen sind tatsächlich auf diesen Umstand zurückzuführen. Unter 8 bis 10 Proz. darf man den

[1]) Raschig, Chem. Ber. **41**, 4194, 1908.

Gehalt des Natriumhypochlorits an freiem Alkali aber auch nicht sinken lassen, weil sich die Lösungen sonst zu schnell zersetzen. Richtig hergestellte Lösungen an Natriumhypochlorit liefern beim Vermischen mit Natriumazidlösungen kein Gas, dagegen rufen schon wenige Tropfen Schwefelsäure bei einem Druck von etwa 70 mm Quecksilber, unter dem

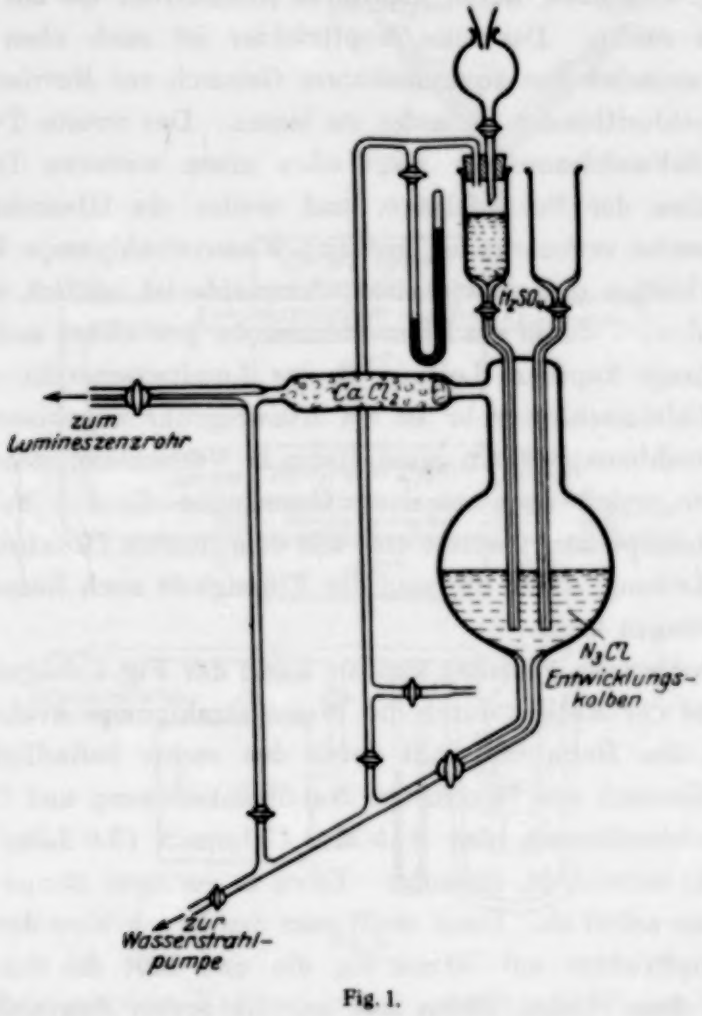


Fig. 1.

das Chlorazid während der Darstellung gehalten wurde, die charakteristischen kleinen, aus dem ganzen Volumen der Flüssigkeit gleichmäßig sich entwickelnden Gasblasen von Chlorazid hervor. Man hat nur noch nötig, das Gas zunächst ein oder zweimal durch eine Wasserstrahlpumpe abzusaugen und ist dann sicher, im Kolben reines Chlorazid zu haben, das beim Eintritt in den Ofen unter einem Druck von einigen Millimetern Hg nie explodieren wird.

Der Entwicklungskolben ist so eingerichtet, daß während der Darstellung der Druck des Chlorazids im Kolben nicht über einen bestimmten

von außen genau einstellbaren Druck steigen kann und ermöglicht eine selbsttätige kontinuierliche Chloraziddarstellung, indem gleichzeitig Schwefelsäure automatisch in dem Maße nachläuft, wie Chlorazid durch die Öfen abgesaugt wird. (Fig. 1.)

In einen Glaskolben von etwa 300 ccm Inhalt sind zwei Tropftrichter eingeschmolzen, deren kapillares Auslaufrohr bis auf den Boden des Kolbens reicht. Der eine Tropftrichter ist nach oben offen und dient dazu, zunächst das äquimolekulare Gemisch aus Natriumazid- und Natriumhypochloritlösung einlaufen zu lassen. Der zweite Tropftrichter enthält die Schwefelsäure; er trägt oben einen weiteren Tropftrichter zum Nachfüllen der Schwefelsäure und weiter ein Glasrohr, das mit einem Manometer verbunden ist und zur Wasserstrahlpumpe führt. Das Rohr zum Ableiten des entwickelten Chlorazids ist seitlich angeblasen; das Chlorazid wird durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und tritt dann durch eine lange kapillare Leitung in das Lumineszenzrohr ein. Kurz hinter dem Calciumchloridrohr ist ein Abzweigrohr angeblasen, das mit der Wasserstrahlpumpe durch einen Hahn in Verbindung steht und zum Absaugen der ersten noch unreinen Gasmengen dient. An derselben Wasserstrahlpumpe hängt weiter eine mit dem tiefsten Punkt des Kolbens verbundene Leitung, durch die man die Flüssigkeit nach Beendigung des Versuchs absaugen kann.

Die Arbeitsweise gestaltet sich an Hand der Fig. 1 folgendermaßen: Zunächst wird der Kolben durch die Wasserstrahlpumpe evakuiert. Man schließt nun den Hahn und läßt durch den rechts befindlichen Tropftrichter ein Gemisch aus 30 ccm 5 m Natriumazidlösung und 50 ccm 3 m Natriumhypochloritlösung, das 0,15 Mol Chlorazid (3,6 Liter von normalem Druck) entwickelt, einlaufen. Etwa in geringer Menge gebildetes Gas saugt man sofort ab. Dann stellt man den Druck über der Schwefelsäure im Tropftrichter auf 70 mm Hg ein und läßt die Schwefelsäure langsam zufließen. Dabei bilden sich nur im ersten Augenblick an der Einlaufstelle der Schwefelsäure ein paar große Blasen, während gleich darauf aus dem ganzen Volumen der Flüssigkeit gleichmäßig heraus die charakteristischen kleinen Blasen von Chlorazid aufperlen. Man saugt nun das zunächst gebildete Gas ab, setzt nochmal etwas Schwefelsäure hinzu und saugt wieder ab. Dann schließt man den Hahn und läßt so viel Schwefelsäure einlaufen, bis der Druck des sich entwickelnden Chlorazids von selbst den weiteren Zufluß von Schwefelsäure verhindert. Damit ist die Darstellung des Chlorazids fertig; man kann nun das Gas in das Lumineszenzrohr einströmen lassen, wobei ganz von selbst, in dem

Maße wie Chlorazid verbraucht wird, Schwefelsäure aus dem Tropftrichter nachfließt, so daß man während des ganzen Versuchs weiter nichts mehr zu tun braucht, als eventuell die Schwefelsäure im Tropftrichter wieder aufzufüllen. Nach Beendigung des Versuchs läßt man durch den rechts befindlichen Tropftrichter Luft einströmen, saugt dann

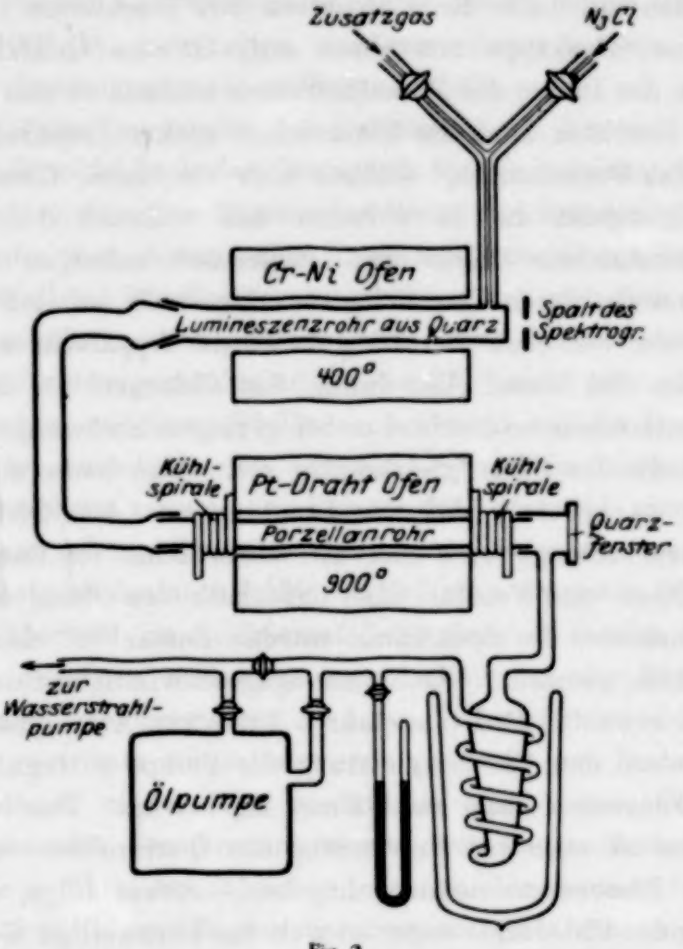


Fig. 2.

die Flüssigkeit aus dem Kolben ab und wäscht mit Wasser nach, womit die Apparatur zum nächsten Versuch gebrauchsfertig dasteht.

Die weitere Anordnung zur Untersuchung der Lumineszenz zeigt Fig. 2. Das Rohr, in dem sich der Zerfall und damit das Leuchten des Chlorazids abspielt, besteht aus einem Quarzrohr von 16 mm Durchmesser und 35 cm Länge, auf das vorn eine plangeschliffene Quarzglasplatte aufgeschmolzen ist. Direkt neben der Platte ist die Einleitungskapillare aus Quarz von 1 mm lichter Weite angesetzt. Dabei ist es von einiger Bedeutung, die Rohrform so wie es hier angegeben ist (Kapillare senkrecht zur Rohrachse) zu wählen, denn andere Konstruktionen (Kapillare

in Richtung der Rohrachse) zeigen nicht annähernd ein so günstiges Verhalten. Das Leuchten ist in letzterem Falle nicht so hell und gleichförmig, Zündung tritt schwerer, und damit zusammenhängend Explosion leichter ein. Das Quarzrohr befindet sich in einem auf 400° geheizten Chromnickeldrahtofen. Das Gas passiert nun weiter ein durch einen Platindrahtofen auf helle Rotglut (etwa 900°) erhitztes Porzellanrohr, das vorn eine Glaskappe mit einem aufgekitteten Quarzfenster trägt, wodurch man das Innere des Porzellanrohres beobachten und ein eventuell auftretendes Leuchten auch im Ultraviolett spektrographisch aufnehmen kann. An das Porzellanrohr schließt sich ein durch flüssige Luft gekühltes Ausfriergefäß an, in welchem das während des Zerfalls des Chlorazids entstandene Chlor dem Gasgemisch entzogen wird. Dann folgt die Ölpumpe, deren Tourenzahl so eingestellt ist, daß sie das Gas bei einem Druck von etwa 2 mm Hg durch die Apparatur saugt.

Läßt man bei dieser Anordnung das Chlorazid in das erwärmte Quarzrohr einströmen, so leuchtet es bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Ofens gleichmäßig rot. Man kann nun die Menge an Chlorazid so erhöhen, daß das Leuchten aus dem Ofen bis an die Kapillare zurückschlägt und sich im wesentlichen im Raume zwischen Beginn des Ofens und Fenster, also außerhalb des Ofens, abspielt. Die späteren Aufnahmen des Spektrums wurden immer bei einem so eingestellten Leuchten gemacht. Die Strömungsgeschwindigkeit des Chlorazids beträgt dabei etwa 0,2 Mol (ungefähr 5 Liter von Atmosphärendruck) in der Stunde, wenn man die Saugleistung der Pumpe so reguliert, daß der Druck des strömenden Gases rund 2 mm Hg beträgt. Das rote Leuchten des Gasraumes ist auch bei Anwendung des Quarzrohres von lebhaftem blauvioletten Fluoreszenzleuchten umgeben, woraus folgt, daß die Zerfallsstrahlung des Chlorazids sogar so weit ins kurzwellige Gebiet reichen muß, daß sie vom Quarzglas absorbiert wird.

Von besonderem Interesse ist die Frage nach der Temperatur des Leuchtens. Dabei ist streng zu unterscheiden zwischen der Zündtemperatur, d. h. der Temperatur, welche die Rohrwände haben müssen, damit das strömende Gas zum Zerfall angeregt wird, und der effektiven Temperatur des Gases während des Zerfalls. Was zunächst die Zündtemperatur angeht, so ist sie leicht festzustellen, indem man das Rohr allmählich erwärmt und beobachtet, von welcher Temperatur an Leuchten auftritt. Während nun bei der gewöhnlich angewandten Ofentemperatur von 400° schon bei den geringsten Strömungsgeschwindigkeiten ein, wenn auch ganz schwaches Leuchten unter gleichzeitigem vollständigen Zerfall des Chlor-

azids stattfindet, so beobachtet man bei einer Temperatur von 200 bis 250° mit wenig Chlorazid überhaupt kein Leuchten; bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten tritt plötzlich Zündung unter Zurückschlagen bis an die Kapillare und gleichzeitigem Wiedererlöschen ein. Von etwa 300° an beobachtet man die gleichmäßige, schon bei ganz geringen Chlorazidmengen einsetzende Lumineszenz; im allgemeinen wurde die Ofentemperatur noch 100° höher gehalten, um ganz sicher zu sein, daß sich das Chlorazid in dieser erwünschten Weise verhält.

Die wirkliche Temperatur des Gasraumes, bei der sich das Leuchten abspielt, wurde nicht besonders bestimmt. Da die Lumineszenz im wesentlichen im Gebiet zwischen Beginn des Ofens und Fenster, also außerhalb des Ofens, auftritt, so kommt eine Erwärmung des Gases durch den Ofen kaum in Betracht. Die Temperaturerhöhung ist also fast ausschließlich durch die Reaktionswärme bedingt; sie dürfte bei den durchschnittlich angewandten Strömungsgeschwindigkeiten 200° nicht überschritten haben.

Ich möchte an dieser Stelle noch einmal auf die Bestimmung der Zündtemperatur zurückkommen und nicht den üblen Ausgang dieses Versuches verschweigen, um von der Brisanz des Chlorazids eine anschauliche Vorstellung zu geben. Zum Verständnis des Folgenden sei bemerkt, daß damals der Rotglutofen noch fehlte, so daß etwa im ersten Ofen noch nicht zerfallenes Chlorazid im Ausfriergefäß kondensiert werden mußte. Damit wurde auch durchaus gerechnet und deshalb bei der Bestimmung der Zündtemperatur so vorgegangen, daß das Chlorazid nur ein paar Augenblicke lang zuströmte (dasselbe wurde vielleicht bei fünf verschiedenen Ofentemperaturen wiederholt), so daß die ausgefrorene Chlorazidmenge minimal sein mußte. Der Versuch wurde dann in gewöhnlicher Weise bei 400° zu Ende geführt; das dabei kondensierte Chlor konnte die Explosionsmöglichkeit des Chlorazids nur herabsetzen. Als nun nach Beendigung des Versuchs das Ausfriergefäß abgenommen werden sollte, explodierte es schon beim bloßen Berühren, während es noch in der flüssigen Luft steckte, mit solcher Brisanz, daß von dem einstmaligen Ausfrierrohr und Dewargefäß nur noch Glasstaub zu entdecken war.

Diese Beobachtung regt zu einem Vergleich im Verhalten von Stickstoffwasserstoffsäure und Chlorazid an. Während nämlich das Chlorazid im kondensierten Zustand offenbar schon in minimalen Mengen bei der geringsten Erschütterung explodiert, verhält sich die Stickstoffwasserstoffsäure nicht annähernd so gefährlich. Sie wurde in einer großen Reihe von Versuchen, weil sie beim Strömen durch die heißen Rohre längst nicht vollständig zerfällt, immer im Ausfriergefäß kondensiert, ohne daß

jemals Explosion in dem Gefäß eintrat. (Über einen Ausnahmefall unter ungewöhnlichen Bedingungen siehe weiter unten.) Mit dieser verhältnismäßigen Beständigkeit der Stickstoffwasserstoffsäure, wenigstens was zunächst die Einleitung des Zerfalls betrifft, hängt wohl auch zusammen, daß sie bisher nicht zur Lumineszenz hat gebracht werden können, weil offenbar die Anregungsbedingungen für den Zerfall so hoch sind, daß gleich Explosion erfolgt. Daraus ergibt sich, daß gerade solche Gase zu Lumineszenzbeobachtungen sich eignen, die ganz besonders leicht explodieren, also z. B. Gase, die im kondensierten Zustande nicht oder nur unter peinlichsten Vorsichtsmaßregeln herstellbar sind. (Das Chlorazid ist fest oder flüssig noch nicht erhalten worden.) Es dürfte wohl jedem zunächst gegen das Gefühl gehen, daß der Zerfall eines besonders leicht explodierenden Gases durch eine Kapillare z. B. leichter aufgehalten wird als der eines schwerer explodierenden, etwa gleiche Brisanz vorausgesetzt. Und doch wird diese Tatsache verständlich mit Berücksichtigung der Bedingungen, welche zur Anregung des Zerfalls erforderlich sind. Im ersteren Falle sind sie nämlich so niedrig, daß es gelingt, das unter Umständen äußerst brisante Gas zum gleichmäßigen Zerfall zu bringen, z. B. durch schwaches Erwärmen bei ganz tiefen Drucken, während man im letzteren Falle, um überhaupt einen Zerfall einzuleiten, gleich so stark anregen muß, daß sich eine Explosionswelle ausbilden kann. Deshalb ist für Lumineszenzerscheinungen gerade viel zu erwarten von der Untersuchung ganz besonders unbeständiger Substanzen.

Es mögen nun noch einige Beobachtungen Erwähnung finden, die beim Zusatz anderer Gase zum Chlorazid gemacht wurden. Die experimentelle Untersuchungsmethode ist kurz folgende: Man stellt zunächst in gewöhnlicher Weise das Chlorazidleuchten her und läßt dann durch eine Zweigleitung der Zuleitungskapillaren (vgl. Fig. 2) das Zusatzgas einströmen, so daß also Chlorazid und Zusatzgas vorher gemischt in die Zerfallszone eintreten. Dabei zeigt sich, daß auch unter diesen Bedingungen kein Zurückschlagen durch die Kapillare erfolgt, selbst dann nicht, wenn das Zusatzgas in der leuchtenden Zone heftig mit dem Chlorazid reagiert.

Indifferente Gase, Stickstoff, Sauerstoff, Luft, Chlor, auch trockenes Salzsäuregas, schwächen das Chlorazidzerfallsleuchten, ohne die Farbe im geringsten zu verändern. Dagegen beobachtet man beim Zusatz einer großen Zahl anderer Gase charakteristische Farbänderungen des Leuchtens. Stickoxydul läßt das vorher rötliche Leuchten mit schwach weißlichem Einschlag tief dunkelrot erscheinen. In einem kleinen Taschenspektroskop sieht man, daß die drei charakteristischen Bandengruppen des reinen Chlor-

azidzerfallsleuchtens, zwei intensive im Rot und eine schwächere im Gelb, noch erhalten sind, während der im reinen Chorazidleuchten noch vorhandene schwache bei der geringen Dispersion kontinuierlich erscheinende Spektralteil, der sich durch das ganze sichtbare Gebiet hindurchzieht, völlig fehlt.

Bei Stickoxydzusatz zunächst in geringen Mengen beobachtet man, daß sich das rote Leuchten außen mit einem schön grünen Saum umgibt; erhöht man nun die Stickoxydmengen, so dehnt sich der grüne Saum immer weiter ins Innere aus, bis man bei freilich relativ sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten ein rein grünes Leuchten erhält. Dieses rein grüne Leuchten zeigt im Taschenspektroskop nicht mehr die charakteristischen roten Zerfallsbanden des Chlorazids, sondern nur ein kontinuierlich erscheinendes Spektrum, das sich vom Gelb über Grün ins Blau erstreckt.

Wieder anders wirkt Stickstoffdioxyd. Nach Zusatz geringer Mengen sieht das Leuchten gelb aus, wie man es immer beobachtet, wenn man Stickstoffdioxyd in andere Flammen, sei es bei höherer oder tieferer Temperatur, einleitet. Das Spektrum dieses Leuchtens ist kontinuierlich. Durch größere Stickstoffdioxydmengen erlischt das Leuchten sofort.

Bromzusatz verändert das weißlichrote Leuchten des Chlorazids in Dunkelrot mit deutlich violettem Einschlag. Dieser Versuch wurde unternommen in Hinblick auf eine eventuelle Anregung des bekannten kontinuierlichen Bromspektrums im nahen Ultraviolett. Die Photographien in einem kleinen Quarzspektrographen zeigten aber nicht dieses Spektrum, sondern ein kompliziertes Bandenspektrum einzelner verwaschener Banden, auf das auch bei der näheren Besprechung der Spektren nicht weiter eingegangen werden soll.

Kohlenstoffverbindungen rufen, wie nicht anders zu erwarten ist, Veränderungen des Leuchtens hervor. Nach Kohlenwasserstoffzusatz sieht das Leuchten weißlichviolett aus; die in diesem Leuchten auftretenden Cyanbanden zeigen ähnliche Veränderungen, wie sie Strutt und Fowler bei Anregung durch aktiven Stickstoff beobachtet haben[1]), indem nämlich niedrige Rotations- und hohe Oszillationsquantenzustände verhältnismäßig bevorzugt sind. Kohlenoxydzusatz ruft ein rötlichviolettes Leuchten hervor; in diesem Leuchten treten keine Cyanbanden auf, dagegen sieht man eine anscheinend noch nicht beobachtete Bandengruppe im Violett zwischen 4400 und 4250 Å, die nach kürzeren Wellen abschattiert ist

[1]) Strutt und Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 105, 1912.

und ganz besonders intensiv hervortritt, wenn man dem Chlorazid-Kohlenoxydgemisch noch etwas Stickstoffdioxyd hinzufügt. Man kann es durch passende Wahl der Menge an Stickstoffdioxyd erreichen, daß das Leuchten rein blauviolett aussieht ohne jeden roten Einschlag; in diesem Leuchten ist die violette Bandengruppe ganz besonders intensiv vorhanden. Eine in mancher Hinsicht interessante genauere spektroskopische Untersuchung des Chlorazidleuchtens nach Zusatz von Kohlenstoffverbindungen steht noch aus.

Die weitaus auffallendste Veränderung des Chlorazidleuchtens tritt ein, wenn man dem Chlorazid Wasserstoff zusetzt bzw. Wasserstoffverbindungen, die mit dem Chlorazid heftig in Reaktion treten. Während in allen vorher beschriebenen Fällen das Leuchten mit Zusatzgas schwächer, höchstens gleich stark ist wie das reine Chlorazidzerfallsleuchten, so ruft Wasserstoffzusatz im Sichtbaren eine sehr erhebliche Intensitätssteigerung hervor. Das Leuchten ist rein weiß ohne jede Farbnuancierung und tritt noch viel schöner und intensiver auf, wenn man Stickstoffwasserstoffsäure an Stelle des Wasserstoffs zusetzt. Das Spektrum ist in beiden Fällen gleich, mit dem einzigen Unterschied, daß die im reinen Chlorazidleuchten und noch stärker im weißen Leuchten nach Zusatz von Wasserstoff immer als Verunreinigung auftretenden Cyanbanden bei Anwendung von Stickstoffwasserstoffsäure praktisch verschwunden sind. Da man auf diese einfache Art das störende Auftreten der Cyanbanden vermeiden kann und weiter das Leuchten gerade mit Stickstoffwasserstoffsäure ganz besonders intensiv ist, so wurde dieses Gas für die späteren Aufnahmen des Spektrums, das genauer untersucht worden ist, verwendet. Die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure erfolgte in einem Kolben von derselben Art, wie er zur Entwicklung von Chlorazid benutzt wurde. Man füllt den Kolben zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure — 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser — und läßt 5 m Natriumazidlösung zufließen. Der Druck über dem die Natriumazidlösung enthaltenden Tropftrichter wird auf 70 bis 80 mm Hg gehalten. Die Entwicklung reguliert sich nun automatisch von selbst, ohne daß jemals größere Mengen an Stickstoffwasserstoffsäure vorhanden sind, genau so wie es schon beim Chlorazid eingehend beschrieben worden ist.

Die Reaktion, die in der hellweiß leuchtenden Zone vor sich geht dürfte im wesentlichen der Gleichung $N_3Cl + HN_3 = HCl + 3N_2$ entsprechen. Daß sie aber nicht genau diese Gleichung befolgt, erkennt man an dem weißen Beschlag, der sich sofort an den kalten Rohrwänden und besonders am Fenster absetzt. Diese weiße Substanz ist nichts

anderes als Ammonchlorid; es bildet sich also während der Reaktion in geringer Menge Ammoniak, das mit der gleichzeitig vorhandenen Salzsäure sofort zu Ammonchlorid zusammentritt. Der Ammonchloridbeschlag am Fenster würde natürlich eine Aufnahme des Spektrums verhindern. Um diesen Übelstand zu vermeiden, ist das Quarzfenster direkt mit dem Rohre verschmolzen, so daß man Fenster und Rohr so weit erwärmen kann, daß der niedergeschlagene Salmiak bei den tiefen Drucken von einigen Millimetern Hg leicht wegsublimiert. Dabei braucht man das Fenster gar nicht von außen anzuwärmen, die erhebliche Reaktionswärme genügt, um den zunächst gebildeten Salmiakbeschlag nach wenigen Minuten zum Verschwinden zu bringen.

Während die Stickstoffwasserstoffsäure allein in der Lumineszenzapparatur kaum zerfällt, so tritt beim Einleiten in die Chlorazidzerfallszone sofort heftige Reaktion ein. Man könnte nun leicht der Ansicht zuneigen, daß in der Chlorazidlumineszenzflamme, wo alle Zerfallshemmungen aufgehoben zu sein scheinen, der Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure vollständig vor sich geht. Als Kriterium dafür kann das schwach bläulichweiße Leuchten im Rotglutofen dienen, das man immer beobachtet, wenn auch nur geringe Mengen an unveränderter Stickstoffwasserstoffsäure vorhanden sind. Tatsächlich leuchtet der Gasraum im Rotglutofen beim Zusatz von verhältnismäßig wenig Stickstoffwasserstoffsäure, bis herauf zu etwa 1 Mol Stickstoffwasserstoffsäure auf 1 Mol Chlorazid, nicht. Beim Erhöhen der Stickstoffwasserstoffsäuremenge tritt dann das bläulichweiße Leuchten auf als Zeichen dafür, daß ein Teil der Stickstoffwasserstoffsäure die Zerfallszone unverändert passiert hat. Erhöht man die Stickstoffwasserstoffsäuremenge weiter, so verstärkt sich das Leuchten im Rotglutofen ganz erheblich, gleichzeitig beginnt das weiße Leuchten des 400°-Ofens zu flackern, bis plötzlich Zurückschlagen durch die Kapillare eintritt. Aus diesem Grunde läßt sich der naheliegende Gedanke, die reine Stickstoffwasserstoffsäurelumineszenz dadurch anzuregen, daß man die Stickstoffwasserstoffsäure zunächst in die Chlorazidlumineszenzflamme einleitet und dann die Chlorazidmenge immer mehr schwächt, bis die Stickstoffwasserstoffsäure allein weiterleuchtet, nicht verwirklichen. In einer großen Zahl von Versuchen zeigte sich, daß noch bevor der Chlorazidstrom ganz abgestellt ist, Zurückschlagen durch die Kapillare erfolgt.

Unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen ist es aber trotzdem, freilich nur ein einziges Mal, gelungen, nach völligem Abstellen des Chlorazidstromes ein gleichmäßiges, bläulich hellweißes Leuchten der Stick-

stoffwasserstoffsäure im Rotglutofen zu erhalten und das Spektrum aufzunehmen. Nach etwa 5 Minuten trat plötzlich Flackern auf und noch bevor der Zuleitungshahn geschlossen werden konnte, erfolgte schon Zurückschlagen in das Entwicklungsgefäß. Leider hatte dieser erfreuliche Versuch die üble Kehrseite, daß bei dieser Art Stickstoffwasserstoffsäure-Zerfallsleuchten offenbar eine ganz besonders erhebliche Menge an Stickstoffwasserstoffsäure unverändert bleibt, denn schon wenige Augenblicke nach dem Herausnehmen des Ausfriergefäßes aus der flüssigen Luft trat eine heftige Explosion ein, so daß zunächst auf weitere derartige Versuche verzichtet wurde. Immerhin hatten die 5 Minuten Leuchtdauer zur Aufnahme des Spektrums genügt.

3. Die Spektren. Zur Aufnahme der Spektren standen drei Apparate zur Verfügung. Ein kleiner, aber lichtstarker Quarzspektrograph von Fuess mit einer Dispersion von 30 Å auf 1 mm bei 3000 Å, weiter ein größerer Apparat von Hilger, der eine Dispersion von 30 Å auf 1 mm bei 3800 Å hatte, und ein mittlerer Glasspektrograph von Fuess mit einer Dispersion von 80 Å auf 1 mm bei 6600 Å. Die beiden letzteren Apparate sind mir eine Zeitlang von dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. überlassen worden, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Für die Aufnahmen wurden im sichtbaren Gebiet spezialpanchromatische Platten der Ilford Ltd. London benutzt, im Ultraviolett Spezialrapidplatten (Blauetikett) von Schleussner, Frankfurt a. M. Die Spaltweite betrug im allgemeinen 0,02 mm. Für die Aufnahmen wurde der Spalt des Spektrographen ohne Zwischenschaltung einer Linse direkt vor das Fenster des Lumineszenzrohres gebracht.

Das Spektrum des roten Chlorazidzerfallsleuchtens zeigt beim Betrachten durch ein kleines Taschenspektroskop drei Bandengruppen, zwei intensive im Rot und eine schwächere im Gelb. Daneben erstreckt sich durch das ganze sichtbare Gebiet ein kontinuierlich erscheinender Grund. Die drei Banden im Rot und Gelb liegen etwa an der Stelle, wo sich einige Banden des Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs befinden, so daß die Vermutung nahelag, daß auch im Chlorazidzerfallsleuchten diese Banden auftreten. Aber schon einige vorläufige photographische Aufnahmen des Spektrums mit einem kleinen und lichtstarken Glasspektrographen (für die Überlassung dieses Apparates bin ich Herrn Prof. J. Franck, Göttingen, zu Dank verpflichtet) zeigten Andeutungen dafür, daß die Chlorazidbanden weder in der Struktur noch in der Wellenlänge genau mit Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs übereinstimmen. Eine einwandfreie Entscheidung gelang erst mit Hilfe eines größeren Glasspektrographen (des

oben beschriebenen Modells von Fuess), wobei sich mit aller Sicherheit herausstellte, daß in beiden Fällen zwei grundverschiedene Spektren vorliegen.

Das Chlorazidzerfallsspektrum im Sichtbaren ist in Fig. 3 reproduziert. Das Spektrogramm zeigt nur die beiden intensiveren Bandengruppen im Rot, die gelbe Gruppe ist zu schwach, um in Erscheinung zu treten. Ebenso fehlt völlig der schwache kontinuierliche Grund vom Gelb bis zum Blau. Auf dem Spektrogramm ist die langwelligere der beiden roten Bandengruppen wesentlich intensiver, während bei direkter Betrachtung durch das Auge der Intensitätsunterschied nicht annähernd so groß erscheint. Die beiden Bandengruppen haben völlig analoge Struktur. Sie beginnen auf der langwelligen Seite je mit einer auffallend schmalen Bande, die nach Violett zu abschattiert erscheint. Auf diese schmale Bande folgen nach kürzeren Wellen in regelmäßigen Abständen breite Streifen, die an der langwelligen sowohl als auch an der kurzwelligen Seite kantenartig begrenzt sind. Von diesen Streifen sind auf dem Original drei zu sehen; nach Zusatz von ganz wenig Wasserstoff zum Chlorazid vervollständigen sich die beiden Bandengruppen noch weiter, so daß man fünf solcher Streifen deutlich verfolgen kann. Die Tabelle 1 gibt die Wellenlänge der Kanten beider Bandengruppen.

Tabelle 1. (N + Cl)-Bandenkanten.

6668	Langwellige Kante	6283
6645	1. Streifen	6258
6616		6244
6597	2. Streifen	6222
6570		6204
6550	Rote Kante des 3. Streifens	6187

Möglicher Fehler etwa 2 Å.

Außer diesen beiden Bandengruppen zeigen die Aufnahmen mit dem kleinen lichtstarken Spektrographen noch zwei weitere, offenbar analog gebaute Gruppen, eine im noch langwelligeren Rot und die andere im Gelb, die aber beide zu schwach sind, um genau ausgemessen werden zu können.

Von besonderem Interesse ist natürlich die Frage nach dem Träger dieses neuen Bandensystems. Da das Spektrum beim Zerfall von reinem Chlorazid auftritt, so kommen einmal Stickstoff- und Chlormoleküle, dann aber auch Moleküle aus Stickstoff- und Chloratomen in Betracht. Daß dieses Spektrum dem reinen Stickstoff zukommt, ist äußerst unwahrscheinlich, denn die Energiestufen der Stickstoffmolekel sind heute so weit geklärt[1]),

[1]) Birge, Phys. Rev. (2) **23**, 294, 1924; Nature **117**, 81, 1925; Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925; Duncan, Astrophys. Journ. **62**, 145, 1925.

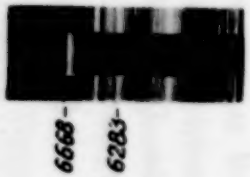


Fig. 3.
N_3Cl-Zerfallsspektrum.
Sichtbares Gebiet.
Vergleichsspektrum: Fe-Bogen.

Fig. 4.
N_3Cl-Zerfallsspektrum. Ultravioletter Teil.
Vergleichsspektrum: Cu-Bogen.

Fig. 5.
$N_3Cl + HN_3$-Leuchten. Sichtbares Gebiet.
Vergleichsspektrum: Fe-Bogen.

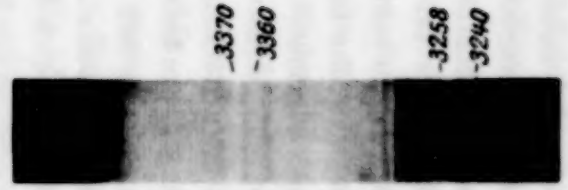


Fig. 7.
$N_3Cl + HN_3$-Leuchten.
Bande 3360. 3fach vergrößert.

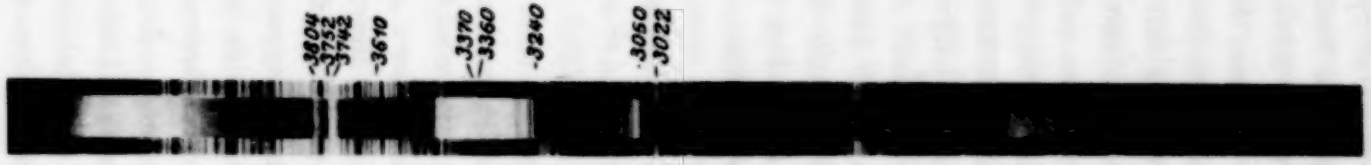


Fig. 6.
$N_3Cl + HN_3$-Lumineszenzspektrum im Ultraviolett. Vergleichsspektrum: Fe-Bogen.

daß für noch ein weiteres Bandensystem kein Platz mehr bleibt. Von der chemischen Seite aus betrachtet, wäre die Frage leicht dadurch zu entscheiden, daß man das Zerfallsleuchten eines anderen Halogenazids untersucht. Würden dabei dieselben Banden auftreten, so könnte nur der beiden Reaktionen gemeinsame Stoff, in diesem Falle der Stickstoff, als Träger in Betracht kommen. Nun ist das Bromazid vor etwa einem Jahr tatsächlich dargestellt worden durch langsames Überleiten von Bromdampf über trockenes festes Natriumazid [1]), eine Methode, die aber zur Darstellung von Bromazid in größeren Mengen nicht geeignet ist. Versuche von Herrn Dr. Huber im Frankfurter Chemischen Institut, das Bromazid durch Einwirkung von flüssigem Brom in indifferenten Lösungsmitteln auf Natriumazid herzustellen, haben leider auch nicht zum gewünschten Ziele geführt, so daß die Lumineszenzuntersuchung des Bromazids noch so lange vertagt werden muß, bis eine elegante präparative Darstellungsmethode für diese Substanz gefunden ist. Jodazid ist unschwer darstellbar, aber als fester Körper nach der bisher befolgten Methodik nicht so einfach auf Leuchten hin zu untersuchen.

Auch das reine Chlor wird man kaum ernsthaft als Träger des neuen Bandensystems in Erwägung ziehen, denn das Chlorspektrum ist, freilich unter wesentlich anderen Anregungsbedingungen, so häufig studiert worden, daß es sehr unwahrscheinlich klingt, dieses neue Spektrum dabei noch nie erhalten zu haben. Am plausibelsten dürfte wohl eine Zuordnung zu einem Molekül aus Stickstoff- und Chloratomen erscheinen; es möge deshalb so lange, bis eine schärfere eventuell andersartige Deutung möglich ist, als Spektrum des (N + Cl) bezeichnet werden.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Spektralemission des Chlorazidzerfallsleuchtens im Ultraviolett über. Die Vermutung, daß wegen der starken Fluoreszenz des Glases und sogar des Quarzrohres intensive ultraviolette Strahlung in dem Chlorazidleuchten vorhanden sein muß, findet durch die Aufnahme des Spektrums sofort ihre Bestätigung. Fig. 4 zeigt dieses Spektrum. Das Spektrogramm wurde mit dem kleinen Quarzspektrographen von Fuess bei einer Belichtungszeit von 10 Minuten erhalten. Man erkennt von etwa 3180 Å ab bis ins äußerste Ultraviolett, so weit überhaupt der Quarz noch durchlässig ist, ein intensives kontinuierliches Spektrum, das zwei flache Hauptmaxima bei 3060 und 2570 Å besitzt. Zwischen diesen beiden Hauptmaxima sind, auf dem Original gerade noch erkennbar, fünf weitere ganz schwache Nebenmaxima vorhanden.

[1]) Spencer, Journ. Chem. Soc. London **127**, 216, 1925.

Dieses Spektrum ist völlig identisch mit dem von v. Angerer zuerst entdeckten kontinuierlichen Spektrum des Chlors[1]), das kurz darauf noch einmal von Ludlam und West untersucht worden ist[2]). Herrn v. Angerer bin ich für die Überlassung seiner Originalplatten zum exakten Vergleich beider Spektren zu Dank verpflichtet.

Aus diesen Arbeiten ist zunächst in Hinblick auf das Auftreten im Chlorazidleuchten zu entnehmen, daß dieses kontinuierliche Spektrum mit dem Stickstoff nichts zu tun hat, sondern allein durch das Chlor bedingt ist. Die Azidogruppe liefert nur die Energie zur Anregung des Chlorspektrums, ohne sich selbst irgendwie im Ultravioletten spektral zu erkennen zu geben.

Analoge kontinuierliche Gasspektren sind auch bei den anderen Halogenen beobachtet worden, freilich bisher nicht in Chemilumineszenzen. Besonders eingehend ist das entsprechende Jodspektrum untersucht worden[3]), welches so eigentümliche Verhältnisse zeigt, daß eine Lumineszenzuntersuchung des Jodazidzerfalls im Hinblick auf eine Anregung dieses Spektrums von größtem Interesse wäre. Die Arbeit ist bisher noch nicht ausgeführt worden, weil eine Untersuchung des festen Jodazids nach der bisher befolgten Methode auf Schwierigkeiten stößt.

Bei dem Interesse, das diese kontinuierlichen Halogenspektra beanspruchen, ist natürlich häufig versucht worden, eine genauere Vorstellung über ihr Zustandekommen zu gewinnen. Die Zahl der diesbezüglichen Versuche ist nicht klein[4]), ohne daß jedoch eine völlig überzeugende Deutung dieser Spektra bis heute erfolgt wäre.

Vom Gesichtspunkt der Chemilumineszenzen aus liegt es besonders nahe, noch andere energiereiche Chlorverbindungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen und zu sehen, wann das kontinuierliche Spektrum — eventuell mit charakteristischen Veränderungen — auftritt. Nun ist schon früher (vgl. S. 178) das Leuchten beim Zerfall von Chlordioxyd in Chlor und Sauerstoff erwähnt worden, eine Reaktion, die sich dem Chlorazidzerfall durchaus analog verhält und deren Spektralemission im Ultraviolett mit der des Chlorazids zu vergleichen von Interesse ist. Freilich zeigt schon die Tatsache, daß das Chlordioxydzerfallsleuchten keine Fluores-

[1]) v. Angerer, ZS. f. Phys. **11**, 167, 1922.

[2]) Ludlam und West, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **44**, 185, 1924.

[3]) Gerlach und Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923; Naturwiss. **13**, 608, 1925; Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

[4]) Franck, ZS. f. Phys. **5**, 428, 1921; Oldenberg, l. c.; Born und Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925; Steubing, ebenda **32**, 159, 1925; Wolf, ZS. f. Phys. **35**, 490, 1926.

zenz der Rohrwände hervorruft, daß das kontinuierliche Chlorspektrum, wenn es in diesem Leuchten überhaupt auftritt, ganz wesentlich schwächer sein muß. Eine Aufnahme dieses Leuchtens mit dem lichtstarken kleinen Quarzspektrographen zeigte nun selbst nach $^1/_2$stündiger Belichtungszeit bei ganz weitem Spalte auch nicht eine Spur von diesem kontinuierlichen Chlorspektrum, während unter denselben Bedingungen beim Zerfall der entsprechenden Menge Chlorazid die Platte in dem ganzen Gebiet von 3180 Å bis ins äußerste Ultraviolett total überbelichtet ist. Es ist deshalb der Schluß berechtigt, daß das kontinuierliche Chlorspektrum im Chlordioxydzerfallsleuchten völlig fehlt. Damit steht ein charakteristischer Unterschied des sonst so ähnlichen Zerfalls von Chlorazid gegenüber Chlordioxyd fest. Die Frage, ob Energieverhältnisse hierfür maßgebend sind oder vielleicht der Reaktionsverlauf in beiden Fällen wesentlich verschieden ist, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Bisher sind an energiereichen Chlorverbindungen nur Chlorazid und Chlordioxyd auf Leuchten hin untersucht worden; es existiert aber noch eine große Zahl anderer derartiger Verbindungen, besonders eine Reihe von Chloroxyden, deren Untersuchung in nächster Zeit in Angriff genommen werden soll.

Außer dem reinen Chlorazidleuchten ist noch das hellweiße Leuchten nach Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure genauer spektroskopisch untersucht worden. Fig. 5 zeigt das Spektrum dieses Leuchtens im sichtbaren Gebiet. Die Aufnahme wurde mit dem Glasspektrographen von Fuess bei einer Belichtungszeit von 30 Minuten erhalten. Man erkennt ein äußerst kompliziertes Bandenspektrum ohne scharfes Hervortreten charakteristischer Bandenkanten. Bei der benutzten Dispersion ist von einer Auflösung in scharfe Einzellinien keine Rede.

Dieses Spektrum, das sich durch das ganze sichtbare Gebiet hindurchzieht, ist identisch mit dem von Eder[1]) zuerst in der Ammoniak-Sauerstoff-Gebläseflamme entdeckten und von ihm als α-Bande bezeichneten Teil des Ammoniakspektrums; es entsteht auch in Geisslerröhren, am besten mit strömendem Ammoniak, und ist von Rimmer[2]) mit großer Dispersion aufgenommen und in Einzellinien aufgelöst worden. Eine Identifizierung des sichtbaren Teiles des Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäureleuchtens mit der Ederschen α-Bande des Ammoniaks scheint zunächst gewissen Schwierigkeiten ausgesetzt zu sein. Da nämlich das

[1]) Eder, Wien. Denkschr. **60**, 1, 1893; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904, S. 32.

[2]) Rimmer, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 696, 1923.

Lumineszenzspektrum nicht in Linien aufgelöst ist, so können die Rimmerschen Messungen dieser Linien zum Vergleich nicht herangezogen werden, und dann ist weiter das ganze Spektrum bei geringer Dispersion so wenig charakteristisch, daß Wellenlängenangaben von etwas intensiver hervortretenden Teilen wenig Wert haben. Eine Entscheidung ist aber leicht möglich, wenn man die Abbildung des von Eder mit ähnlicher Dispersion aufgenommenen Spektrums heranzieht[1]). Der bloße Augenschein lehrt sofort die Identität der beiden Spektren.

Ein wesentlich interessanteres Bild bietet das Spektrum des Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäureleuchtens im Ultraviolett dar. Fig. 5 zeigt eine Reproduktion dieses Spektrums, das mit dem großen Hilgerschen Quarzspektrographen in $1^1/_2$ Stunden erhalten wurde. Die intensivste Bande ist die bekannte Ammoniakbande mit dem Hauptschwerpunkt bei 3360 Å, die von Eder in der Ammoniak-Sauerstoffflamme entdeckt und von Fowler und Gregory[2]) mit großer Dispersion aufgenommen und gemessen worden ist. Der Fowlerschen Arbeit sind auch ausgezeichnete Abbildungen beigegeben, die das Aussehen der Bande bei verschiedener Dispersion zeigen.

Es möge hier zunächst diese Bande auf Grund der Fowlerschen Aufnahmen kurz beschrieben werden, um daran anschließend zu zeigen, inwiefern eine charakteristische Erweiterung im Spektrum der Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäure-Lumineszenz vorhanden ist. Die in Rede stehende Ammoniakbande besitzt zwei starke schmale zentrale Teile bei 3370 und 3360 Å, von denen das Gebiet bei 3360 Å ganz besonders intensiv ist. Beide Teile lassen sich bei großer Dispersion in eine Menge scharfer, dicht beieinanderliegender Einzellinien auflösen, die einer größeren Zahl von Serien anzugehören scheinen. Von diesem zentralen Gebiet geht nach kürzeren sowohl als auch nach längeren Wellen je eine Serie charakteristischer Tripletts aus, deren Komponentenabstand in der Nähe des Zentrums am größten ist und mit steigender Laufzahl sehr bald selbst unter die Auflösungskraft großer Gitter sinkt. Der Abstand der einzelnen Tripletts voneinander beträgt etwa 3 Å zwischen den letzten gemessenen Gliedern der langwelligen Serie und ungefähr 2 Å zwischen den entsprechenden Gliedern auf der kurzwelligen Seite. Die letzte gemessene Linie der langwelligen Serie liegt bei 3450 Å, die kürzeste des kurzwelligen Zweiges bei 3287 Å.

---

[1]) Eder und Valenta, Atlas typischer Spektren, 2. Auflage. Wien 1924. Tafel 1, Nr. 3.

[2]) Fowler und Gregory, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **218**, 351, 1919.

Diese soeben beschriebene Ammoniakbande findet sich auf den Spektrogrammen der Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäure-Lumineszenz genau so wieder. Der langwellige Triplettzweig reicht hier noch etwas weiter bis 3475 Å; die kurzwellige Serie läßt sich eindeutig bis 3287 Å hin verfolgen, wobei die letzten Glieder deutlich schwächer werden. Aber während das Ammoniakspektrum der heißen Flamme und des Geisslerrohres hier sein Ende erreicht, beginnt in dem Lumineszenzspektrum von dieser Stelle ab direkt daran anschließend plötzlich eine Reihe ganz starker scharfer, neuartiger Linien, die auf der kurzwelligen Seite in einer scharfen Kante bei 3240 Å ihren Abschluß erreichen. Dieser Teil des Photogramms 5 ist in Fig. 6 noch einmal, aber stark vergrößert wiedergegeben. Die Linien haben zum Teil einen auffallend großen Abstand, bis zu 5 Å; das Messungsergebnis mit einem möglichen Fehler von einigen Zehnteln Å findet sich in Tabelle 2 zusammengestellt.

Das Spektrum der Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäure-Lumineszenz zeigt nun eigenartigerweise eine weitere langwelligere Bandengruppe, die der soeben beschriebenen Bande 3360 mit Einschluß des kurzwelligen Zusatzteiles durchaus analog gebaut ist. Die beiden zentralen Maxima sind etwa gleich stark und liegen bei 3742 und 3752 Å. Sie sind aber nicht so scharf wie im Falle der 3360-Bande und zeigen sogar bei der verhältnismäßig geringen Dispersion schon Andeutungen für eine Auflösung in Linien. Beide Maxima sind überwiegend nach Violett abschattiert. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich deshalb auf das langwellige Ende jedes einzelnen Maximums. Außerdem bemerkt man eine kurze schwächere Schwärzung nach längeren Wellen zu.

An dieses zentrale Gebiet schließt sich weiter nach Rot und Violett zu je eine Serie von Linien an, die in der langwelligen Reihe dichter liegen und eine Kante bei 3804 Å besitzen. Die Einzellinien dieses Zweiges sind bei höherer Laufzahl wegen zu geringer Auflösung nicht gemessen worden. Die Linien des kurzwelligen Zweiges sind weiter voneinander entfernt — der Abstand zwischen den höheren Gliedern beträgt etwa 5 Å — und überlagern sich bald mit einer neuen Reihe ähnlich weit auseinander liegender Linien, die auf die kurzwelligen Seite in einer Kante bei 3610 Å endigen. Diese letztere Gruppe von Linien stellt, was Struktur und Intensität angeht, die völlige Kopie der 3240-Bande dar. Das Messungsergebnis beider Bandengruppen zeigt Tabelle 2.

Ein paar erklärender Worte bedarf zunächst noch die Behauptung, daß die beiden zentralen Maxima 3742 und 3752 mit Einschluß der beiden Seitenzweige der Hauptbande mit den Zentren 3360 und 3370

Tabelle 2. (N + H)-Bandenlinien.

Bande 3360, 3370			Bande 3742, 3752					
λ	J	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen	λ	J	Bemerkungen
3240,4	3	Violette Kantenlinie	3609,8	3	Violette Kantenlinie	3679,7	1	
3242,3	1		3612,0	1		3683,5	1	
3244,0	1		3614,1	1		3684,6	1	
3246,5	1		3616,7	1		3688,6	1	Nicht ganz aufgelöst
3249,6	1		3620,1	0		3689,6	1	
3252,1	1		3624,0	0		3695,2	2	
3253,6	2		3628,8	2		3700,9	2	
3255,6	1		3630,3	2		3706,7	3	
3258,1	3	Erscheint bei geringer Dispersion als 2. Hauptkante der ganzen Bande	3632,6	2		3711,9	2	Breit, nach Rot zu verwaschen
			3635,1	4	Erscheint bei geringer Dispersion als 2. Hauptkante	3717,3	2	Letzte deutliche Linie, nach Rot zu schließt sich das nicht aufgelöste zentrale Maximum 3742 an
3260,9	1		3638,6	2				
3262,6	1		3639,8	1				
3264,5	2		3642,2	2		3742	10	Rote Kante der beiden zentralen Maxima
3267,6	2		3645,1	0		3752	10	
3268,5	2		3646,4	3		3765,0	1	1. Linie d. langwell. Zweiges
3273,1	4		3651,1	3		3768,8	1	2. „ „ „ „
3278,4	3	Nicht ganz aufgelöst	3652,6	0		3772,2	1	3. „ „ „ „
3278,9	3		3657,0	2	Sehr breit			
3284,2	3		3658,7	2		3804,0	5	Kante des langwelligen Zweiges
3285,5	3		3662,7	1				
3287,1	2	Letzte Linien des kurzwelligen Zweiges der Hauptbande 3360	3664,7	2				
3288,8	2		3669,2	1				
3290,6	2		3671,5	2				
usw.			3676,8	2				

entsprechen, denn neben der sofort in die Augen springenden Analogie finden sich auch einige charakteristische Unterschiede. Einmal sind die beiden Maxima 3742 und 3752 wesentlich breiter und deutlich nach Violett abschattiert, während von den schmalen Zentren der Hauptbande 3360 nach beiden Seiten gleichmäßig, 3370 sogar wesentlich nach Rot abschattiert ist. Der auffallendste Unterschied aber besteht darin, daß der langwellige Seitenzweig der schwächeren Bande eine scharfe Kante bei 3804 besitzt, während der entsprechende Zweig der Hauptbande kantenlos ausläuft. Wenn trotzdem die Behauptung der Zusammengehörigkeit beider Banden aufrechterhalten wird, so geschieht dies ganz besonders wegen der überraschenden Analogie, die diese beiden Ammoniakbanden mit den beiden Kohlenwasserstoffbanden 4315 und 3890 zeigen. Das Verhältnis zwischen der Hauptammoniakbande 3360, 3370 und der schwächeren 3742, 3752 entspricht völlig demjenigen zwischen der Haupt-(C + H)-Bande 4315 und der schwächeren 3890, die von Heurlinger und Hulthén[1]) gemessen worden sind, und deren Zusammengehörigkeit durch die Termanalyse von Kratzer[2]) erwiesen ist. Der zentrale Teil (*Q*-Zweig) der beiden (C + H)-Banden ist auch entgegengesetzt abschattiert, das mittlere Maximum der schwächeren Bande ist verhältnismäßig breiter, und ein Seitenzweig dieser Bande bildet eine Kante, während die beiden Seitenzweige (*P* und *R*) der Hauptbande kantenlos auslaufen. Charakteristischerweise bildet sowohl beim Ammoniak als auch bei den Kohlenwasserstoffen gerade derjenige Seitenzweig der schwächeren Bande eine Kante, der dadurch denselben Abschattierungssinn erhält wie das zentrale Maximum. Diese Tatsache ist ein Erfordernis der Theorie, wenn der mittlere Teil als *Q*-Zweig den Termen der seitlichen *P*- und *R*-Zweige zugeordnet wird.

Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Ammoniakbande 3360, 3370 im Gegensatz zu der (C + H)-Bande 4315 die beiden zentralen Maxima nicht als *Q*-Zweige der Terme gedeutet werden können, welche die seitlichen Triplettserien (*P*- und *R*-Zweig) bedingen. Trotzdem kann natürlich die Grundauffassung dieser Maxima als *Q*-Zweige, die möglicherweise anderen etwas verschiedenen Termen zuzuordnen sind, bestehen bleiben, wodurch das charakteristische Aussehen der Bande im großen und ganzen verständlich wird. Leider ist bisher eine Serienzusammenfassung der Linien dieser zentralen Maxima auf Grund der

[1]) Heurlinger und Hulthén, ZS. f. wiss. Photogr. **18**, 241, 1919; Hulthén, Diss. Lund 1923.

[2]) Kratzer, ZS. f. Phys. **23**, 298, 1924.

neueren Bandentheorie noch nicht veröffentlicht worden, eine Arbeit, die wegen der eigenartigen Struktur der Bande das höchste Interesse verdiente.

Mit den bisher beschriebenen beiden Banden mit Maxima bei 3360 und 3370 bzw. 3742 und 3752 ist das ultraviolette Spektrum der Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäure-Lumineszenz noch nicht erschöpft. Im kurzwelligeren Gebiet findet sich noch eine weitere nach Rot abschattierte Bande, die durch zwei Hauptkanten bei 3022,6 und 3050,7 Å gekennzeichnet ist. Diese Bande ähnelt den beiden Banden mit kurwelligen Kanten bei 3240 bzw. 3610 Å bis zu einem gewissen Grade, ohne aber auch nur annähernd die scharfe Analogie im Bau zu zeigen, die zwischen den beiden letzteren Banden besteht. Vor allem fehlen die charakteristischen, weit getrennten Einzellinien, trotzdem die Dispersion des Spektrographen in diesem Gebiet noch größer ist. Die ganze Bande macht einen viel verwascheneren Eindruck, der noch dadurch verstärkt wird, daß sich von 3064 Å ab die dichtgedrängten Linien der Wasserdampfbande überlagern, so daß eine Identifizierung der langwelligeren, dieser neuen Bande zugehörigen Linien unmöglich ist. Auf jeden Fall findet sich auf der weniger brechbaren Seite keine Bande der Struktur von 3360 in irgendwie erheblicher Intensität, wodurch die Zusammengehörigkeit der Bande 3022 mit den beiden anderen 3240 und 3610 noch mehr an Wahrscheinlichkeit verliert. Die Frage möge unentschieden bleiben.

Außer diesen Banden zeigt das Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäure-Lumineszenzspektrum noch schwach das kontinuierliche Chlorspektrum des reinen Chlorazidzerfalls und weiter, von einer Verunreinigung durch Sauerstoff herrührend, die Wasserdampfbanden bei 3064 und 2811 Å und einige der stärkeren Stickoxydbanden der sogenannten dritten positiven Gruppe des Stickstoffs. Damit ist die gesamte Spektralemission erschöpft.

Wir wollen nun noch kurz die Frage nach dem Träger der neuen Banden erörtern. Von der bekannten sogenannten Ammoniakbande 3360, 3370 hat Lewis[1]) gezeigt, daß sie bei Entladung in Geisslerröhren nur auftritt, wenn gleichzeitig Stickstoff und Wasserstoff zugegen sind, eine Angabe, die von Bair[2]) bestätigt worden ist. Als Ergänzung zu diesen Arbeiten beobachtete Barrat[3]) auch in Flammenspektren das Auftreten der Bande nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und Wasserstoff. In neuerer Zeit studierte Kwei[4]) den niedervoltigen Bogen in

[1]) Lewis, Astrophys. Journ. **40**, 154, 1914.
[2]) Bair, ebenda **52**, 301, 1920.
[3]) Barrat, Proc. Roy. Soc. London (A) **98**, 40, 1920.
[4]) Kwei, Phys. Rev. (2) **26**, 537, 1925.

Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff und fand in Übereinstimmung mit allen früheren Beobachtern, daß die Bande 3360 nur auftritt, wenn Stickstoff und Wasserstoff nebeneinander vorhanden sind. Aus diesen Arbeiten geht mit Sicherheit hervor, daß diese Hauptbande einem Molekül aus Stickstoff- und Wasserstoffatomen ihren Ursprung verdankt. Diese Deutung überträgt sich sofort auch auf die neue Bande mit den zentralen Maxima bei 3742 und 3752 Å, da sie ihrer analogen Struktur wegen offenbar mit der Hauptbande zusammen ein und demselben Molekül angehört.

Ein gewisser Zweifel scheint zunächst noch über den Ursprung der beiden anders, unter sich aber gleichgebauten Banden mit violetten Kanten bei 3240 bzw. 3610 Å bestehen zu bleiben. Man könnte wohl wegen der Tatsache, daß sie sich direkt an die beiden Hauptbanden anschließen, geneigt sein, sie demselben Molekül zuzuordnen, aber es ist noch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß das Chlor der Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäure-Reaktion für ihr Auftreten verantwortlich zu machen ist. Glücklicherweise ist eine Entscheidung der Frage möglich auf Grund des einmaligen auf S. 189 beschriebenen Versuchs, in welchem es gelang, die Stickstoffwasserstoffsäure für sich allein ohne Chlorazid zum Zerfall zu bringen. Das Spektrum dieses Leuchtens unterscheidet sich von den Photogrammen der Chlorazid-Stickstoffwasserstoffsäure-Lumineszenz nur dadurch, daß der durch das Chlor bedingte kontinuierliche Teil fehlt, im übrigen ist völlige Identität vorhanden. Damit steht also fest, daß zur Erzeugung auch dieser Banden nur Stickstoff und Wasserstoff erforderlich ist. Ob sie demselben Molekül ihren Ursprung verdanken, welches der Emission der beiden anderen Banden zugrunde liegt, bleibe dahingestellt. Da eine genauere Vorstellung über die Konstitution des Trägermoleküls bisher nicht möglich ist, so mögen die Banden mit den zentralen Maxima bei 3360, 3370 bzw. 3742, 3752 Å zusammen mit den sich daran anschließenden Banden mit der kurzwelligen Kante bei 3240 bzw. 3610 Å als (N + H)-Banden bezeichnet werden.

Die vorstehende Arbeit wurde in den Jahren 1924 und 1925 in der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt.

Herrn Prof. Sieverts möchte ich für das dauernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Die experimentelle Ausführung der Arbeit wurde durch die Hilfe der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft ermöglicht.

Über den Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Magnetostriktion und der magnetischen Hysteresis in Nickel[1]).

Von B. Wwedensky und J. Simanow in Moskau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1926.)

In ein und demselben Nickeldraht von 0,5 mm Stärke werden Magnetostriktions- und Hysteresiserscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Zugspannung bei verschiedenen Feldstärken untersucht. — Es ergibt sich dabei, daß die Striktionskurven, als Funktion der Zugspannung dargestellt, in den Grenzen der Beobachtungsfehler denselben Gang haben wie die Hysteresiskurven. — Daraus wird der Schluß gezogen, daß in der Tat in Übereinstimmung mit der Behauptung von Mc Keehan und Buckley auch im reinen Metall die Striktions- und die Hysteresiserscheinungen nahe miteinander verknüpft sind. — Zwischen Magnetostriktion einerseits und Magnetisierung, Remanenz und Koerzitivkraft andererseits besteht dagegen kein einfacher Parallelismus und zwar weder bei konstant gehaltener Feldstärke noch bei konstanter Zugspannung. — Ebenso haben die Hysteresiskurven, als Funktion der Feldstärke dargestellt, einen ganz anderen Verlauf als die Striktionskurven.

Die neuen Eisen–Nickellegierungen mit ungefähr 81 Proz. Nickelgehalt („Permalloy") haben neben der verschwindend kleinen magnetischen Hysteresis[2])[3])[4]) auch eine verschwindend kleine Magnetostriktion. Freilich liegt unseres Wissens nur eine direkte Messung der Magnetostriktion solcher Eisen–Nickellegierungen, nämlich diejenige von Honda und Kido[5]) vor, deren Resultate von Arnold und Elmen[2]) bezweifelt wurden, doch erschließen Mc Keehan und Buckley[4]) aus ihren Messungen über die Abhängigkeit des Magnetismus dieser Legierungen (von verschiedenem prozentigen Nickelgehalt) aus der Zugspannung sogar das gänzliche Fehlen der Magnetostriktion in der Legierung von 80 bis 83 Proz. Ni (bei einer gewissen Feldstärke).

Es zeigt sich so[6]) ein neuer früher unbekannter und unerwarteter Zusammenhang zwischen der magnetischen Hysteresis und der Magnetostriktion in solchen Legierungen. Deswegen erschien uns die Stellung

---

[1]) Zum ersten Male vorgetragen im „Magnetischen Kolloquium" an der Moskauer Staatsuniversität, geleitet von Prof. W. Arkadiew, am 8. März 1926.

[2]) H. P. Arnold and G. W. Elmen, Journ. Frankl. Inst. **195**, 621, 1923.

[3]) O. E. Buckley, Phys. Rev. **23**, 783, 1924.

[4]) O. E. Buckley und L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. **26**, 261, 1925.

[5]) K. Honda und K. Kido, Sc. Rep. Tokohu Univ. **9**, 221, 1920.

[6]) L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. **26**, 274, 1925.

der Frage nicht uninteressant, ob auch allgemein, d. h. auch in anderen Stoffen — insbesondere in reinen Metallen — Hysteresis und Magnetostriktion in einem engen Zusammenhange zueinander stehen.

Wohl der einfachste Weg zur Lösung dieser Frage ist der folgende: Wir verändern durch irgend eine Ursache (hier Zugspannung) die Hysteresis und beobachten an derselben [1]) Materialprobe auch die Magnetostriktion. Wenn nun die Änderung der Magnetostriktion infolge der Änderung der Zugspannung in derselben Weise erfolgt wie die Änderung der Hysteresis, so ist die gestellte Frage über den Zusammenhang zwischen Hysteresis und Magnetostriktion im positiven Sinne zu beantworten.

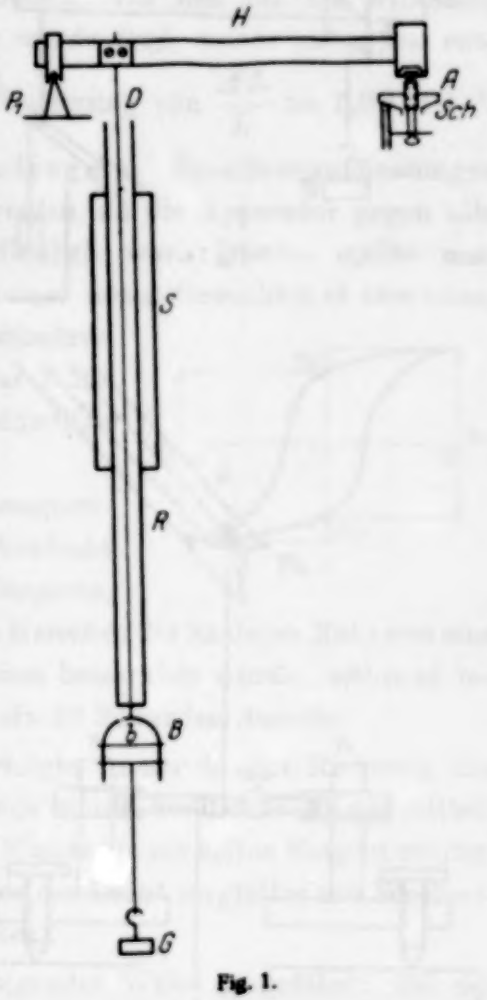


Fig. 1.

Als Beobachtungsmaterial wählten wir Nickel, da dieses, im Gegensatz zu Eisen, eine normale Magnetostriktion aufweist, d. h. von den kleinsten beobachteten Feldstärken an seine Länge verkürzt. Das Nickel wurde in Gestalt eines Drahtes von 0,5 mm Durchmesser angewandt.

A. Messung der Magnetostriktion.

Methode und Apparate. Aus verschiedenen Gründen schien uns die Methode, die von Williams [2]) angewandt wurde, am geeignetsten zu sein. Der Draht D (Fig. 1) befand sich in vertikaler Lage, durch ein langes Glasrohr R geschützt, in einer Drahtspule S, die bei der Stromstärke von 1 Ampere eine mittlere Feldstärke von 99,5 Gauß ergab und deren gesamte Länge 23,5 cm betrug. Oben war der Draht D an dem Hebel H ($P_1 D = 38{,}7$ mm, $P_1 A = 195$ mm) fest angeklemmt,

[1]) Nur unter dieser Bedingung sind die Resultate miteinander vergleichbar; die Ergebnisse hängen z. B. von der Eigenart der thermischen Bearbeitung usw. in sehr großem Maße ab.

[2]) S. R. Williams, Phys. Rev. **32**, 281, 1911.

wobei die Mikrometerschraube *Sch* (eine Schraubenumdrehung = 0,254 mm) eine feine Justierung ermöglichte. P_1 ist ein Stahlprisma, *A* eine Achatplatte; die Gewichte *G* bewirkten die Zugspannung.

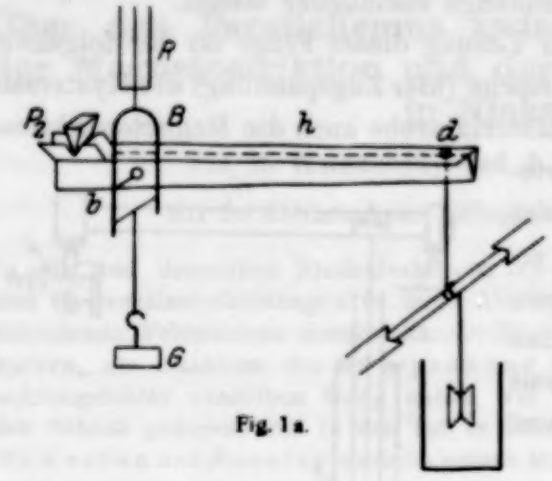


Fig. 1a.

Die Vergrößerungsanordnung bestand aus einem leichten Aluminiumhebel *h*, Fig. 1a, (aus Aluminiumblech, T-förmigen Querschnitts) auf ein Stahlprisma P_2 gestützt ($P_2B = 30$mm, $P_2d = 230$mm). Ein feiner 0,02 mm dicker Silberdraht, befestigt am anderen Ende des Hebels *h*, umschlang drei bis viermal (in einander sich nicht berührenden Windungen) eine kleine ($d = 1{,}74$ mm) Achse, die in Rubinlagern *r r* ohne Schlottern beweglich war und ein kleines (Durchmesser = 4 mm) Spiegelchen *Sp* trug. Die anfangs angewandten Seidenfäden — sowohl gewaschen wie auch roh — mußten verworfen werden. Ebenso unbefriedigend wirkten die dünnen Platinsilberdrähte, da wegen der Härte des Materials die Berührung mit der Achse unvollkommen war.

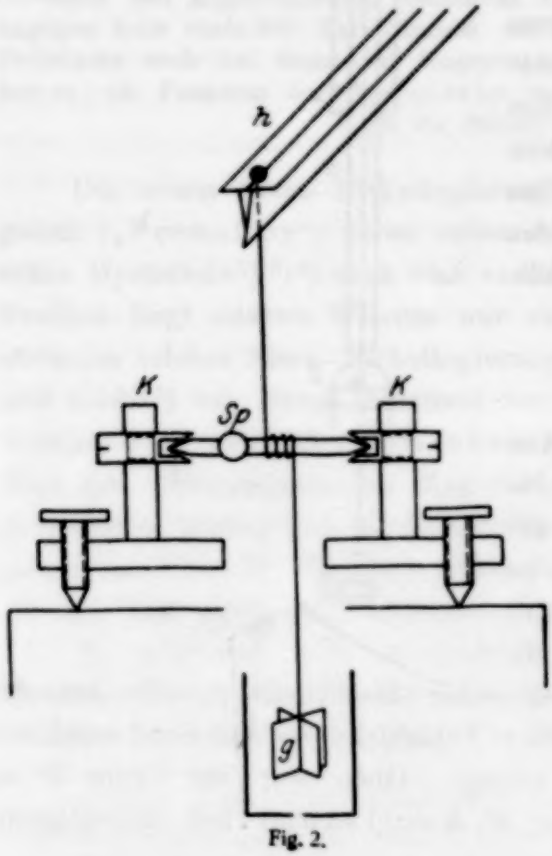


Fig. 2.

Die Rubinlager saßen in massiven Messingklötzen *K K* (Fig. 2), befestigt an einem Tischchen (aus 4 mm dicker Messingplatte) mit drei (in der Figur nur zwei sichtbar) Justierschrauben. Der Silberdraht ging durch ein Loch im Tischchen und wurde mit einem Gewicht von ungefähr 1 g belastet, welches in Wasser eingetaucht und so geformt war, daß jegliche Drehungen vermieden wurden.

Der Nickeldraht D wurde mit dem leichten Hebel h mittels eines Messingbügels B verbunden (Fig. 1), der eine Messingachse b trug. Ein dicker Messingdraht trug die Belastungsgewichte G (Fig. 1).

Die Ablesungen wurden mittels einer in der Entfernung von 411 cm vertikal gestellten Skale und eines Fernrohres gemacht. Die Vergrößerung des Apparates, direkt mit Hilfe der Mikrometerschraube *Sch* aus der Skalenablesung ermittelt, betrug 74 500 [1]). Da nun für die wirksame Drahtlänge die Zahl 22,8 cm erhalten wurde (vgl. weiter unten), so entsprach ein Skalenteil der relativen Verkürzung von $\frac{\Delta L}{L} = 5{,}88 \cdot 10^{-7}$.

Messungen und Vorsichtsmaßregeln. Zuverlässige Messungen konnten nur in der Nacht gemacht werden, da die Apparatur gegen alle Arten Erschütterungen äußerst empfindlich war. Ebenso mußte man etwa 1 Stunde nach dem Hinzufügen eines neuen Gewichtes G abwarten, bis die Spannungen im Drahte einen stationären Zustand erreichten und der Spiegel zur Ruhe kam. Jeder Luftzug mußte selbstverständlich aufs sorgfältigste vermieden werden.

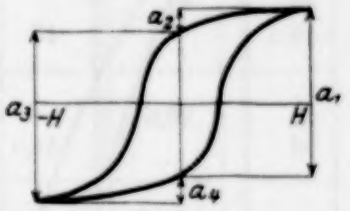


Fig. 3.

Daß infolge der Wirkung des magnetisierenden Spulenstromes sich der Nickeldraht nicht durch Temperaturerhöhung verlängerte, konnten wir direkt nachweisen, weil ein Kriechen der Skale im Rohr erst eine Minute nach dem Schließen des Stromes bemerkbar wurde, während bei der Messung der Strom nicht länger als 10 Sekunden dauerte.

Die Änderung der Belastung erfolgte immer in der Richtung der Vergrößerung der Zugspannung; anfangs wurde der Draht einmal mittels eines Wechselstromes während etwa 1 Minute bis zur hellen Rotglut erhitzt. Bei jeder Änderung der Belastung wurde der Draht sorgfältig mit Wechselstrom entmagnetisiert (vgl. weiter unten).

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Bei der Messung bei einer bestimmten Feldstärke H wurde der Draht zuerst zehnmal der vollständigen Ummagnetisierung unterworfen. Darauf erfolgten die Ablesungen nach der Anordnung der Fig. 3, wo a_1, a_2, a_3 und a_4 schematisch die Striktionsablesungen darstellen, welche der vorgenommenen Änderung des magnetischen Zustandes auf der Hysteresisschleife entsprechen. Als Resultat einer einzelnen Messung wurde die

[1]) Die Vergrößerungszahl, berechnet nach den Abmessungen des Apparates, ergab sich zu 73 000; dieser Wert ist weniger sicher.

Größe angesehen, welche die Hysteresisschleife als Ganzes charakterisiert, nämlich:

$$\frac{|a_1| + |a_2| + |a_3| + |a_4|}{4}.$$

Ein Beispiel des Protokolls ist in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1. Feldstärke $H = 139$ Gauß.

Nullstellung	Ablesung bei $+H$	Mittlere Nullstellung	Mittlere Ablenkung	Nullstellung	Ablesung bei $-H$	Mittlere Nullstellung	Mittlere Ablenkung
				45	91,7		
				44,3		44,6	47,1
45	93						
45		45	48				
				44	92,8		
				45		44,5	48,3
45	91						
45		45	46				
				45	91,7		
				45,6		45,3	46,4
45	90,6						
44		44,5	46,1				
				44,5	91,5		
				43,5		44	47,5
				41	91,5		
				42		41,5	50
40,5	90						
40,7		40,6	49,4				
				41	90,8		
				41,7		41,4	49,4

Mittelwert: 47,4 Skalenteile — Mittelwert: 48,1 Skalenteile

Mittelwert der Serie: 47,8 Skalenteile (cm).

Tabelle 2.

Magnetostriktion in Nickel bei verschiedenen Zugspannungen[1]).

$\left(\text{Werte von } -\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^6.\right)$

Gewichte in g / Zugspannungen[2]) in g/mm²		100 568	400 2160	650 3440	900 4780	1150 6100
Feldstärke in Gauß	12,7	1,12	0,58	0,22	0,12	0,07
	25,4	3,9	3,41	1,5	0,86	0,47
	54,2	11,7	11,0	8,9	6,2	2,9
	139	28,2	25,7	27,0	27,4	23,8
	283	39,7	40,5	42,9	41,5	41,5

[1]) Elastizitätsgrenze liegt bei etwa 4250 g/mm².

[2]) Bei der Berechnung der Zugspannungen wurde noch die kleine Zugkraft (etwa 8 g) mitberücksichtigt, welche das kleine Gewicht g (Fig. 2) ausübte.

Bei jeder Belastung wurde eine Striktionskurve für alle angewandten Feldstärken gemessen, darauf wurde der Draht weiter belastet und entmagnetisiert.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

In der Fig. 4 sind die Magnetostriktionskurven dargestellt.

Unsere Resultate stimmen mit denjenigen von Honda und Shimizu[1]) gut überein; so fanden z. B. diese Forscher bei der Feldstärke H

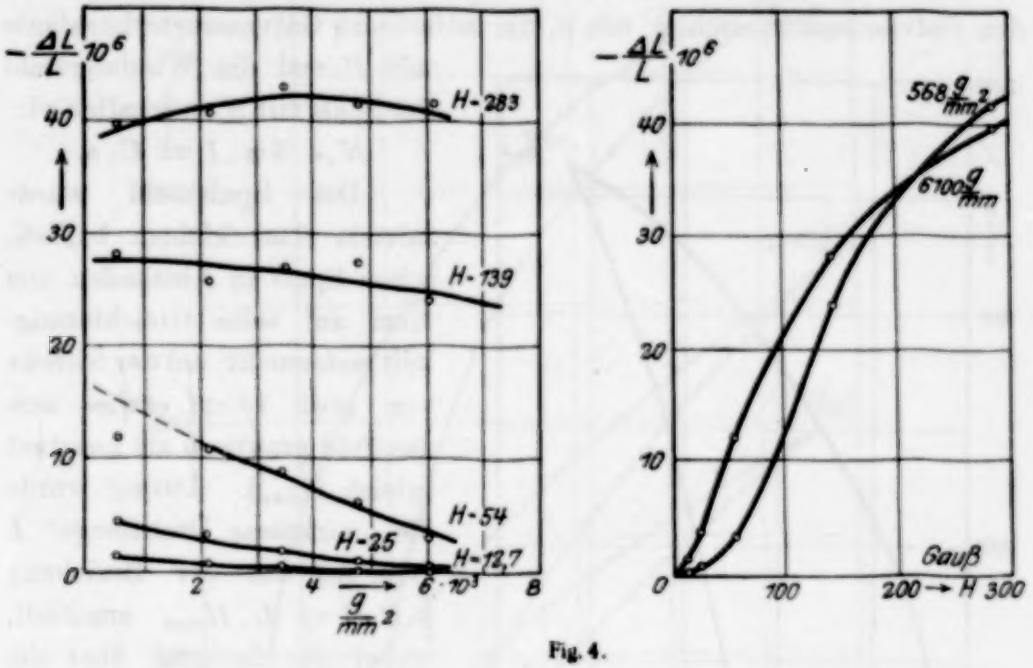


Fig. 4.

von 260 Gauß und der Zugspannung P von 500 g/mm² die Größe $-\frac{\Delta L}{L} = 37 \cdot 10^{-6}$; unsere Messungen ergaben bei $H = 283$ Gauß und $P = 568$ g/mm² $-\frac{\Delta L}{L} = 39{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Ferner fanden die genannten Forscher, daß in schwachen Feldern die Zugspannung die Striktion verkleinert, in großen Feldern dagegen vergrößert. Dasselbe bestätigen auch unsere Messungen.

Die Genauigkeit der Messungen beträgt im Mittel 5 Proz.

B. Messungen der Hysteresisschleifen.

Da diese Messungen an demselben Drahte vorgenommen werden mußten, an welchem die Striktion ermittelt wurde, und dieser Draht einen

[1]) K. Honda and S. Shimizu, Phil. Mag. **4**, 338, 1902.

sehr kleinen Querschnitt (0,00196 cm^2) hatte, so wurde ein Differentialverfahren angewandt: In der Feldspule befanden sich zwei „ballistische" Spulen, die gegeneinander geschaltet und so abgeglichen waren, daß sie bei der Änderung des Feldes keinen Ausschlag im Galvanometer ergaben (tatsächlich ergab sich ein Ausschlag von 1,5 Skalenteilen beim Ein- oder Ausschalten des größten angewandten Feldes von 283 Gauß). Der Nickeldraht befand sich nun in der einen von beiden Spulen mit 2290 Windungen; bezeichnen wir jetzt den Drahtquerschnitt mit s, die Magnetisierung mit I, den Galvanometerausschlag mit α, die ballistische Galvanometerkonstante mit C und die Windungszahl der Spule mit N, so erhalten wir:

$$N.s.4\pi.I = C.\alpha.$$

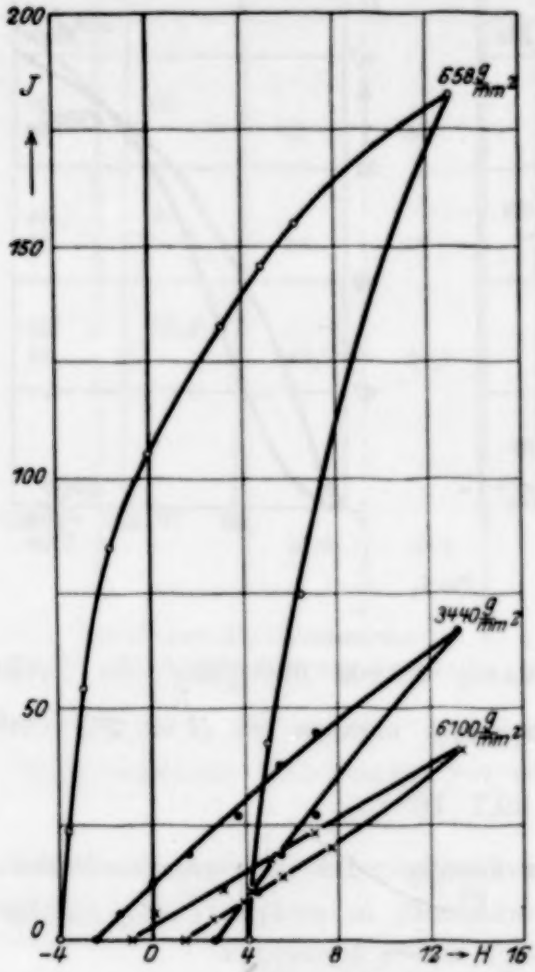


Fig. 5.

Das Spulenfeld wurde mittels einer kleinen ballistischen Spule in Abständen von 1 cm auf seine Gleichförmigkeit untersucht; auf der Strecke von etwa 15 cm erwies sich das Feld praktisch als konstant (gleich H_{max}). Darauf wurde die „wirksame Drahtlänge" L (vgl. A.) aus der Beziehung $\int H\,dl = L.H_{max}$ ermittelt, wobei das Integral über die ganze Strecke, auf der das Feld bemerkbar war, erstreckt wurde.

Die Entmagnetisierung wurde folgendermaßen ausgeführt: Der Wechselstrom wurde in die Magnetisierungsspule durch einen Flüssigkeits- und drei Ruhstratsche Widerstände von 4700, 160 und 30 Ω (alle hintereinander geschaltet) geschickt, die nacheinander (von dem kleinsten Widerstand angefangen) eingeschaltet wurden. So ließen sich jegliche plötzlichen Stromänderungen, die immer eine Asymmetrie der Hysteresisschleifen hervorrufen, vermeiden. Das größte mittlere Entmagnetisierungsfeld betrug dabei ungefähr 640 Gauß.

Wenn trotzdem die aufgenommene Kurve eine Asymmetrie aufwies, wurde der Draht von neuem entmagnetisiert. Vor jeder Kurvenaufnahme wurde der Draht zwölfmal ummagnetisiert („angewöhnt"); im ganzen wurden 25 Kurven aufgenommen, nach der Zahl der Striktionsmessungen, entsprechend fünf Feld- und fünf Zugkraftwerten.

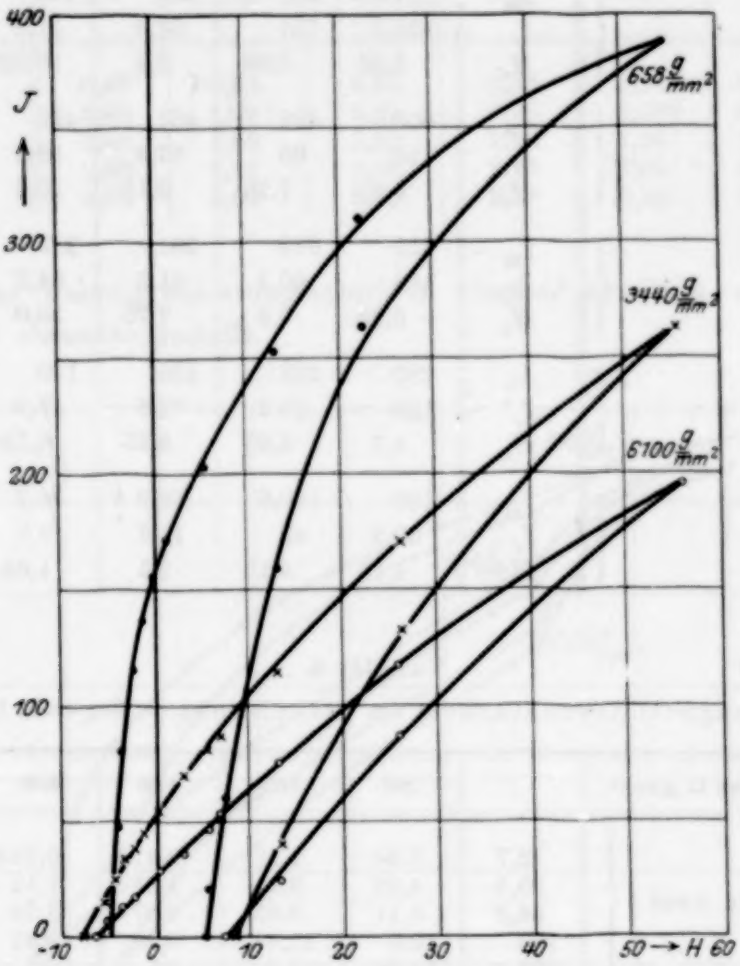


Fig. 6.

In den Figuren 5, 6, 7 sind einige dieser Kurven dargestellt. Die Werte der remanenten und der maximal erreichten Magnetisierung, sowie die Werte der Koerzitivkraft sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Tabelle 4 und die Fig. 8 geben die Abhängigkeit der für unsere Zwecke wichtigsten Werte der Ummagnetisierungsarbeit (in Erg/cm³), wie gewöhnlich aus den Hysteresisschleifenflächen mit Hilfe eines Planimeters nach Amsler berechnet.

Tabelle 3.

Werte der remanenten Magnetisierung I_r, der maximal erreichten Magnetisierung I_m und der Koerzitivkraft H_c bei verschiedenen Feldstärken und Zugspannungen (in CGS-Einheiten).

Zugspannungen in g/mm²		568	2160	3440	4780	6100
283 Gauß	I_m	551	548	545	545	538
	I_r	155,5	101	62,2	51,3	40,5
	H_c	5,53	8,68	9,4	10,23	9,95
139 Gauß	I_m	508	492	461	432	423
	I_r	154	95	57,5	48,2	38,6
	H_c	5,25	7,75	9,13	10,5	9,40
54,2 Gauß	I_m	420	373	261	212	196
	I_r	154	90,2	51,3	34,2	28
	H_c	5,25	6,9	7,75	10,0	6,92
25,4 Gauß	I_m	289	196	135	100	90,3
	I_r	132	65,2	32,6	17,9	10,9
	H_c	4,7	5,82	5,25	4,15	3,3
12,7 Gauß	I_m	180	100,6	66,0	46,7	42,9
	I_r	99,5	42	11,2	5,5	3,9
	H_c	4,15	4,15	2,5	1,65	1,10

Tabelle 4.

Ummagnetisierungsarbeit im Nickeldraht in Erg/cm³ . 10^{-3}.

Zugspannungen in g/mm²		568	2160	3440	4780	6100
Feldstärke in Gauß	12,7	2,34	1,12	0,416	0,224	0,13
	25,4	4,86	3,11	1,68	1,12	0,79
	54,2	8,11	6,65	4,67	3,52	2,72
	139	10,5	11,8	9,78	9,45	9,13
	283	12,96	13,8	13,7	14,2	12,9

C. Zusammenstellung.

Ein Vergleich der Kurven für die Abhängigkeit der Striktion von der Zugspannung mit den entsprechenden Kurven für die Ummagnetisierungsarbeit (linke Seiten der Fig. 4 und 8) überzeugt uns, daß der Gang der Kurven bei ein und derselben Feldstärke sehr nahe übereinstimmt.

Um den Grad dieser Übereinstimmung quantitativ zu prüfen, sind die Verhältniszahlen K der Größe der Striktion pro Zentimeter zu der

Tabelle 5.

Die Werte von $K = \frac{\text{Magnetostriktion pro cm}}{\text{Ummagnetisierungsarbeit Erg/cm}^3}$ als Funktion der Feldstärke und der Zugspannung.

Die Zahlen geben $10^9 . K$ in Erg/cm³ an.

H Gauß \ P	568	2160	3440	4780	6100	Mittel
12,7	0,47	0,52	0,53	0,53	0,54	0,52 ± 0,01
25,4	0,80	1,09?	0,89	0,78	0,60?	0,77 ± 0,05
54,2	1,44	1,65	1,90	1,76	1,06?	1,56 ± 0,23
139	2,68	2,27	2,78	2,90	2,61	2,65 ± 0,10
283	3,06	3,00	3,12	2,98	3,28	3,10 ± 0,05

Größe der Ummagnetisierungsarbeit in Erg/cm³ ermittelt und in der Tabelle 5 zusammengestellt.

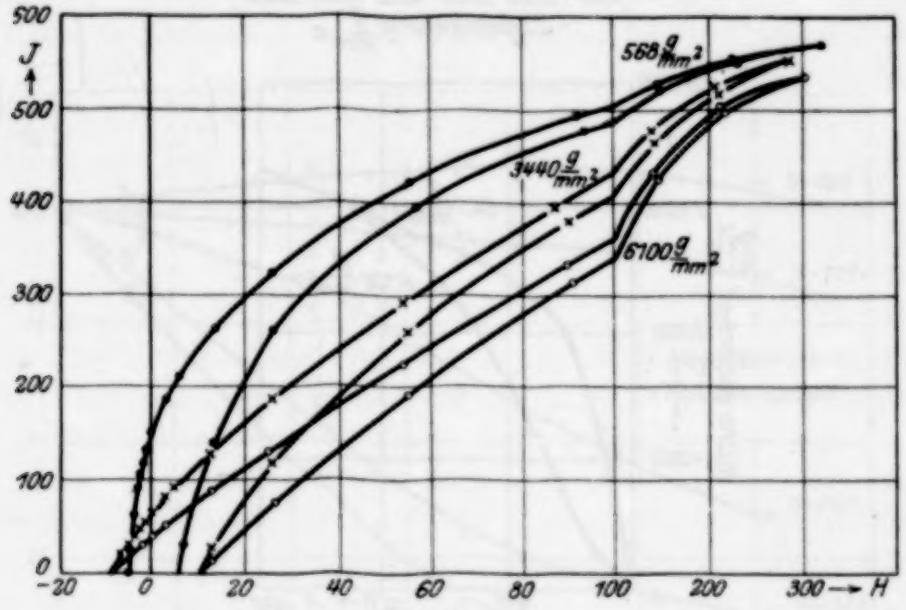


Fig. 7.

Die Zahlen der Tabelle zeigen nun, daß die Größe K (mit dem mittleren Fehler, der in der letzten Spalte der Tabelle angegeben ist) für jede bestimmte Feldstärke konstant ist; d. h.:

Das Verhältnis der Größe der Magnetostriktion zu der Größe der Ummagnetisierungsarbeit ist bei einer gegebenen Feldstärke von der Zugspannung unabhängig.

In physikalischer Bedeutung stellt die Größe K offenbar den Wert der Volumenänderung (die der Längenänderung der Magnetostriktion entspricht), bezogen auf ein Erg der Ummagnetisierungsarbeit, dar.

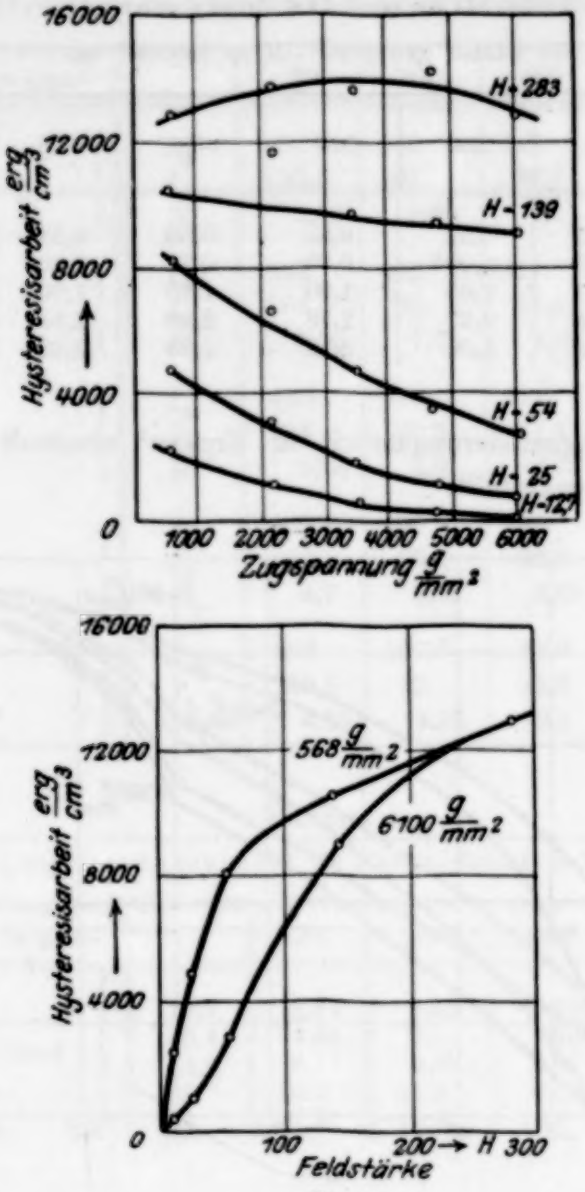


Fig. 8.

Tragen wir noch die mittleren Werte von K aus der Tabelle 5 in einem Diagramm auf, so erhalten wir die Kurve [1]) der Fig. 9, welche unter

[1]) Der Gang dieser Kurve ist überraschenderweise mit dem Gang der Langevinschen Magnetisierungskurve fast identisch, wenn man nur den Maßstab passend wählt. Die Entscheidung der Frage, ob dies wirklich ein Zufall ist, verschieben wir bis auf die Beendigung der angefangenen Messungen mit Eisen und anderen Stoffen.

anderem zeigt, daß bei kleiner Feldstärke die genannte Volumenänderung gleich Null wird.

Die Kurven für die Striktion und die Ummagnetisierungsarbeit lassen sich nun in einem einzigen übersichtlichen Diagramm zusammen-

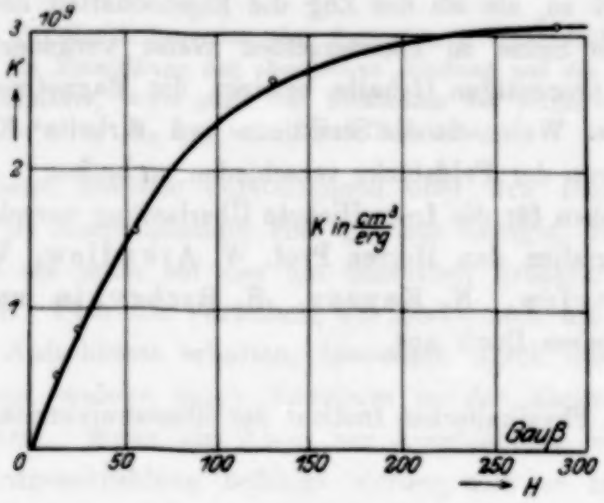


Fig. 9.

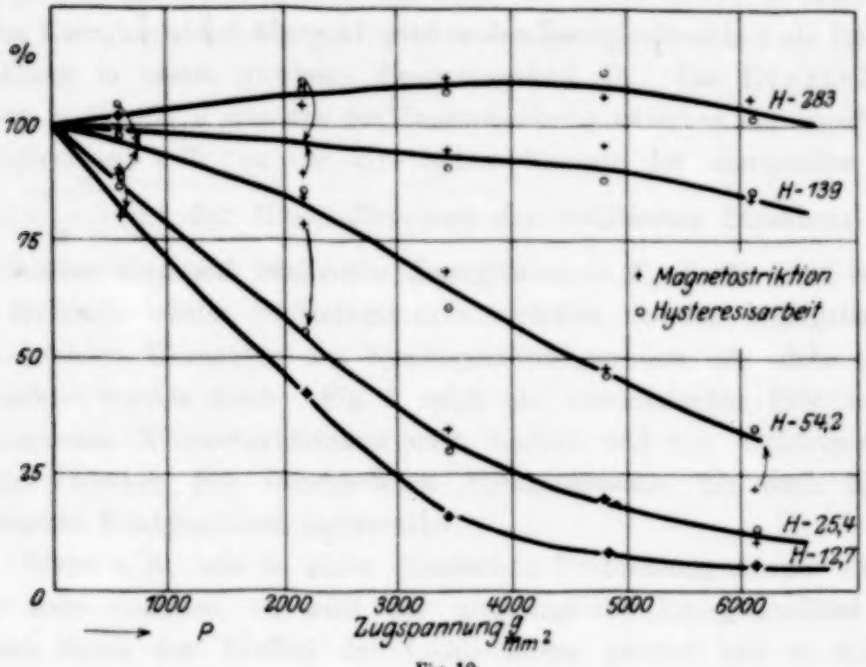


Fig. 10.

stellen (Fig. 10); dabei ist der Maßstab so gewählt, daß die Striktions- sowie die Arbeitswerte für $P = 0$ (extrapoliert) gleich 100 Proz. gesetzt sind. Auf diese Weise wird der Parallelismus zwischen der Striktion und der Ummagnetisierungsarbeit außer Zweifel gesetzt.

Die Kurven für die anderen Größen, wie die remanente oder maximale Magnetisierung, sowie die Koerzitivkraft, haben einen völlig verschiedenen Gang. Dasselbe gilt auch für die Abhängigkeit aller Größen von der Feldstärke.

Es scheint so, als ob der Zug die Eigenschaften des Materials in einem gewissen Sinne in ebenderselben Weise verändert, wie es die Änderung des prozentigen Gehalts bewirkt, die Magnetisierung dagegen wirkt in anderer Weise, da die Striktions- und „Arbeits"-Kurven in ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke verschieden verlaufen.

Wir sprechen für die freundlichste Überlassung verschiedener Apparate und Materialien den Herren Prof. W. Arkadiew, W. Baranow, Prof. K. Jakovlew, N. Kapzov, S. Rschevkin und K. Theodortschik unseren Dank aus.

Moskau, Physikalisches Institut der Staatsuniversität, März 1926.

Röntgenspektren und chemische Bindung.

Von **Erik Bäcklin** in Upsala.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1926.)

Die vorliegende Veröffentlichung ist eine Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verfassers über die Einwirkung der chemischen Bindung auf die Röntgenspektren der leichteren Elemente, sowie auch eine Diskussion der vorher von mir und von B. Ray erhaltenen Resultate.

Entsprechend unseren Vorstellungen über den Bau eines Atoms besitzt dieses im Normalzustand eine gewisse Energie, die sich sowohl auf den Kern als auch auf das um denselben gruppierte Elektronensystem verteilt. Über die Verteilung der Elektronen um den Kern hat man gewisse Aufschlüsse erhalten, besonders durch das Studium der Röntgenspektren, welche durch Vorgänge in der Elektronenhülle des Atoms entstehen. Wenn ein Atom zur Ausstrahlung von Energie in Form von Röntgenstrahlung befähigt werden soll, so muß ihm zuerst durch äußere Einflüsse, gewöhnlich durch Bombardement mit Elektronen, Energie zugeführt werden. Wenn dann das Atom wieder in seinen normalen Energiezustand übergeht, gibt es den Energieüberschuß als Röntgenstrahlung in einem gewissen Frequenzgebiet ab. Das Einsteinsche Gesetz $e \cdot V = h \cdot \nu$ gibt uns den Zusammenhang zwischen der zugeführten Energiemenge eV (= der kinetischen Energie des erregenden Elektrons $\frac{mv^2}{2}$) und der Maximalfrequenz der emittierten Strahlung. Die Elektronen sind auf bestimmte Energieniveaus K, L, M usw. verteilt, die ihrerseits wieder in Unterniveaus zerfallen, so daß wenigstens bei den leichten Elementen die Elektronenkonfiguration als sichergestellt betrachtet werden kann. Fig. 1 zeigt ein schematisches Bild der angenommenen Niveauverhältnisse nach Landé und der Elektronenübergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus, die nach Kossel bestimmte Röntgenlinien repräsentieren.

Wenn z. B., wie in einer chemischen Verbindung, Atome einander sehr nahe kommen, so wird der ursprüngliche Energiezustand eines Atoms durch den Einfluß der Nachbaratome gestört und es tritt ein Energieaustausch mit der Umgebung ein. Beispielsweise wird bei der Bildung eines Oxyds aus einem Element und Sauerstoff von dem System eine bestimmte Energiemenge als Wärme, die Verbrennungswärme, abgegeben. Die gebildeten Oxydmoleküle enthalten also eine Energiemenge, welche nicht mehr als Summe der Energien der einzelnen, das Molekül

aufbauenden Atome in ihrem ursprünglichen Zustand vor der Reaktion betrachtet werden kann. Da man berechtigt ist, die chemischen Er-

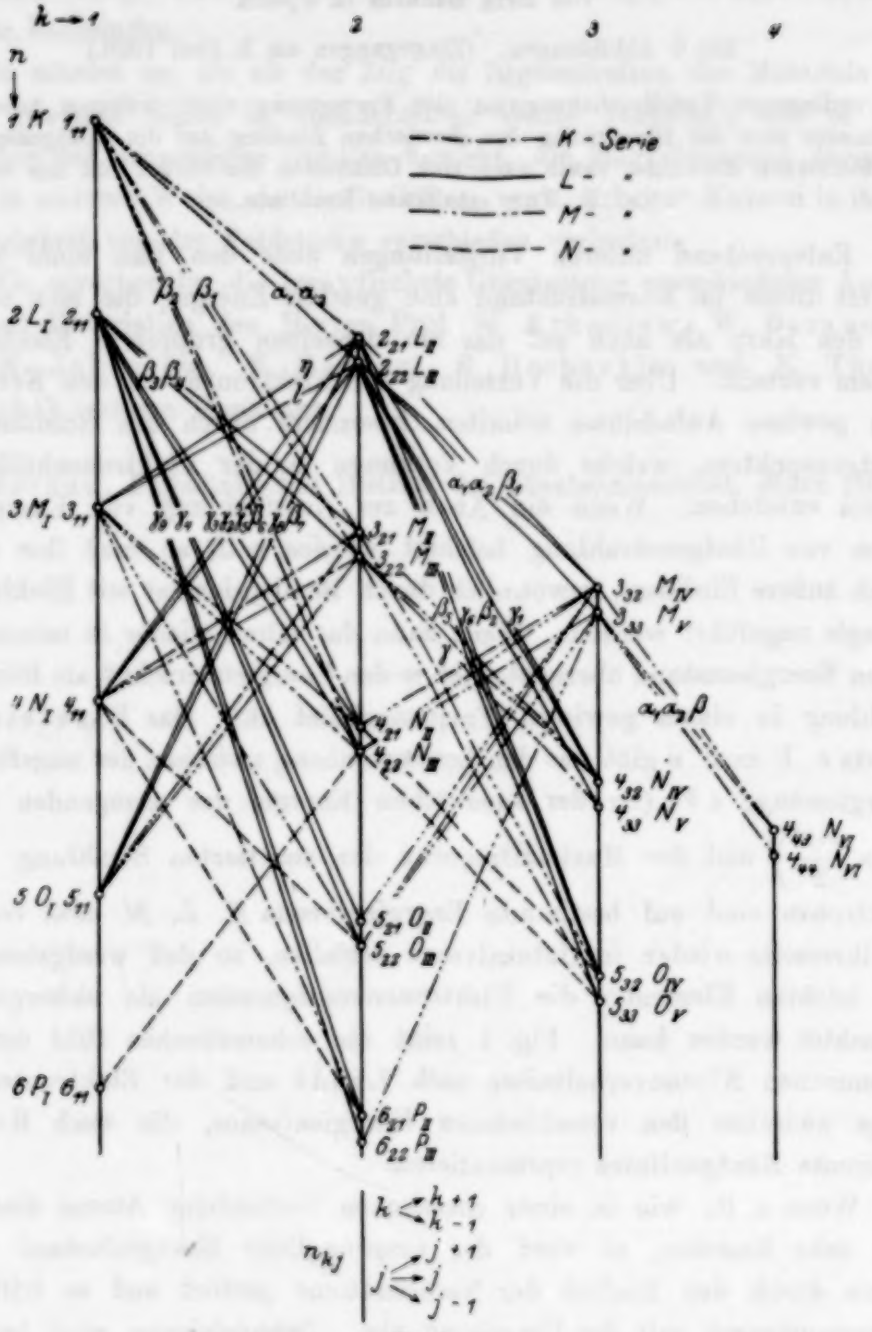


Fig. 1.

scheinungen den äußeren Eigenschaften der Atome zuzuschreiben, muß also dieser Energieaustausch wenigstens zum größten Teil auf Kosten der Energie des Elektronensystems stattfinden.

Diese Veränderungen im Energiezustand, die sogenannten Deformationen der Elektronenhülle, wurden schon von vielen Forschern studiert [Fajans, Born u. a. m.][1]), hauptsächlich durch optische, kristallographische, thermochemische, chemische und andere Methoden. Die mehr direkte Methode einer röntgenspektroskopischen Bestimmung der Energieniveaus konnte für derartige Untersuchungen erst später in Verwendung kommen.

Die Veränderung des Energieinhalts der Niveaus für den Fall, daß ein Atom von einem anderen oder von Radikalen chemisch gebunden wird, ist zuerst von Lindh[2]) bestimmt worden, der fand, daß sich das *K*-Niveau der leichteren Elemente mit wachsender Anzahl direkt an das Atom gebundener anderer Atome, d. h. mit steigender Valenz, dem Kerne nähert, was sich in einer Verschiebung der *K*-Absorptionsgrenzen gegen kürzere Wellenlängen zu erkennen gibt. Eine ähnliche Verschiebung der *L*-Absorptionsgrenze bei schwereren Elementen wurde von Tandberg[3]) nachgewiesen.

Neulich hat Stelling[4]) die Verschiebung der *K*-Absorptionsgrenzen mit Rücksicht auf die Konstitution der chemischen Verbindung gemessen und die erhaltenen Resultate in Zusammenhang mit den von Wentzel, Fajans und Coster hervorgehobenen Gesichtspunkten der Deformationen der Elektronenhülle diskutiert.

Für die Verschiebung der Energieniveaus eines Elements sind zwei Möglichkeiten denkbar. Es können entweder die Niveaus des Atoms in der chemischen Verbindung derart verschoben sein, daß die Energiedifferenz zwischen ihnen, welche die Frequenz der zugehörigen monochromatischen Strahlung bestimmt, denselben Wert wie beim freien Element unverändert beibehält, oder es kann eine Änderung dieser Differenzen auftreten. Im ersteren Falle würde sich der Einfluß der chemischen Bindung im Röntgenemissionsspektrum nicht bemerkbar machen, im letzteren und wahrscheinlicheren Falle muß sie die Frequenz der Röntgenlinien beeinflussen. Der erste experimentelle Beweis des Einflusses der chemischen Bindung auf das Röntgenemissionsspektrum

---

[1]) Ausführlichere Literatur siehe z. B. K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924; M. Born und W. Heisenberg, ebenda **23**, 388, 1924.

[2]) Zusammenfassung in Siegbahns Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin 1924.

[3]) J. Tandberg, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 14, 1924.

[4]) O. Stelling, ZS. f. phys. Chem. **117**, 175, 1925.

wurde von Lindh und Lundquist[1]) erbracht. Sie untersuchten die $K\beta_1$-Linie einiger leichteren Elemente bei einer großen Anzahl chemischer Verbindungen auf Antikathoden aus verschiedenem Material und fanden bei ein und demselben Element bisweilen ein Dublett, bisweilen eine einfache Linie, ohne aber Gesetzmäßigkeiten in diesen Erscheinungen feststellen zu können.

Die $K\alpha_1\alpha_2$-Linien.

Im Sommer 1925 veröffentlichten B. Ray[2]) und der Verfasser[3]) dieses ungefähr gleichzeitig die Ergebnisse von Untersuchungen über die Beeinflussung der $K\alpha$-Linien durch verschiedene chemische Bindung bei einigen leichten Elementen. Ray behandelt in seiner Untersuchung das Element 16 S und eine große Anzahl seiner Verbindungen, wie Sulfide, Sulfite und Sulfate, Verfasser außer 16 S auch 15 P, 14 Si und 13 Al. Beide Arbeiten ergeben übereinstimmend, daß das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett eines Elements, welches als Bestandteil einer chemischen Verbindung als Emissionsquelle benutzt wird, gegen kürzere Wellenlängen hin verschoben ist, und zwar um einen Betrag, dessen Größenordnung der des Dublettabstands entspricht, ein Effekt, der also bei Anwendung hinreichend großer Dispersion (φ etwa 60°) gut meßbar ist. Gewisse Verschiedenheiten in den Ergebnissen der beiden Untersuchungen seien hier einer Diskussion unterzogen.

Es ist zunächst angezeigt, einige Bemerkungen über den Gang meiner Untersuchung zu machen. Es wurde zuerst bei 13 Al gefunden, daß die $K\alpha_1\alpha_2$-Linien des Oxyds diffuser als die des Metalls und gegen kürzere Wellenlängen hin verschoben waren. Da dieselben Erscheinungen beim Vergleich zwischen Spektren der reinen Elemente und denen gewisser ihrer Verbindungen (Oxyden, Aluminaten, Silikaten, Phosphaten und Sulfaten) sich auch bei den Elementen 14 Si, 15 P und 16 S wiederholten, lag es nahe, den Schluß zu ziehen, daß der vorliegende Effekt seine Entstehung einer direkten Bindung zwischen Sauerstoff und dem emittierenden Atom verdankt. Entsprechend den chemischen Konstitutionsformeln dieser Verbindungen sind die untersuchten Elemente in ihnen direkt nur an Sauerstoffatome gebunden. Bei sauerstofffreien Verbindungen von 16 S, z. B. den Sulfiden bei Ray, konnte keine Ver-

[1]) A. E. Lindh und O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 14, 34, 35, 1924. O. Lundquist, ZS. f. Phys. **33**, 901, 1925.

[2]) B. Ray, Phil. Mag. **50**, 505, 1925.

[3]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.

schiebung festgestellt werden. Wie schon in meiner obigen Veröffentlichung erwähnt, findet man aber Andeutungen eines derartigen Effekts bei 17 Cl und 19 K, wenn K Cl als emittierende Substanz angewandt wird, weshalb eine weitere Untersuchung unerläßlich ist, bevor ein derartiger Schluß berechtigt sein kann, so nahe er sonst wegen der Sonderstellung des Sauerstoffatoms im Kristallgitter vielleicht liegen könnte (Bragg). Nach Stelling[1]) ist auch die direkte Bindung an Sauerstoffatome von besonderer Bedeutung für die Verschiebung der Absorptionsgrenzen. Aus den Ergebnissen mit verschiedenen Sulfaten geht hervor, daß das Auftreten (nicht die Größe des Effekts) von der Stabilität der benutzten Verbindung unter den herrschenden Bedingungen in hohem Maße abhängig ist (Fig. 3 in der erwähnten Arbeit des Verfassers). Es ist überhaupt nicht sicher, ob bei jedem Element oder jedem Verbindungstyp genügend stabile Verbindungen existieren, um bei dem gewöhnlich angewandten Anregungsverfahren mittels Elektronenbombardement das Spektrum der Verbindung geben zu können. Das Ausbleiben des Effekts bei einer gewissen Verbindung oder bei einem gewissen Verbindungstyp kann also nicht ohne weiteres als Beweis dafür betrachtet werden, daß die Elektronenhülle des untersuchten Atoms nicht durch die chemische Bindung beeinflußt sei. Für den sicheren Erweis des Effekts und seine Messung war es aber von Bedeutung, derartige Verbindungen zu finden, bei denen der Effekt ungestört vorlag, d. h. solche, deren Spektrum ohne Überlagerung durch das Spektrum des durch Zersetzung der Verbindung auftretenden freien Elements erhalten werden konnte.

Bei allen untersuchten Elementen ist das Verhältnis zwischen den Intensitäten der $K\alpha_1$- und $K\alpha_2$-Linien ungefähr 2 : 1. Beim Arbeiten mit weniger beständigen Verbindungen, wie z. B. denen des Schwefels, treten immer die Linien des Elements mehr oder weniger intensiv auf. Zufolge der Größe der Verschiebung und der Breite der Linien (in diesem Spektralgebiet sind die Linien immer bedeutend breiter als die gebräuchliche Spaltweite) überdeckt die $K\alpha_1$-Linie des durch Zersetzung der Verbindung in Freiheit gesetzten Elements immer wenigstens teilweise die $K\alpha_2$-Linie der Verbindung, wodurch die in den erwähnten Arbeiten wiedergegebenen charakteristischen Sulfattripletts entstehen. Fig. 2 stellt dieses Verhältnis schematisch dar.

Aus obigem dürfte hervorgehen, daß es gewagt ist, solche Tripletts auszumessen, und zwar nicht in bezug auf die Verschiebung der

[1]) O. Stelling, l. c.

$K\alpha_1$-Linie, die in beiden möglichen Fällen einfach ist (1 und 3 in Fig. 2), sondern in bezug auf den Dublettenabstand $\Delta\lambda$ der chemischen Verbindung. Bei den drei übrigen von mir untersuchten Elementen erhält man mit den Oxyden nur das Dublett, also Fall 2 in Fig. 2. Mit Ausnahme der Fälle, in denen die $K\alpha_2$-Linie des Elements ganz verschwunden oder sehr schwach ist, wie bei $BaSO_4$ in Fig. 3 der angeführten Arbeit des Verfassers, wo gewisse Vorsichtsmaßnahmen befolgt wurden, mißt man also den Abstand zwischen der $K\alpha_1$-Linie der Verbindung und einer komplexen Linie, die sich aus der $K\alpha_2$-Linie der Verbindung und der $K\alpha_1$-Linie des Elements zusammensetzt. Ergebnisse bezüglich einer Veränderung des Dublettenabstands bei solchen Verbindungen dürften also ebenfalls mit Vorsicht aufzunehmen sein.

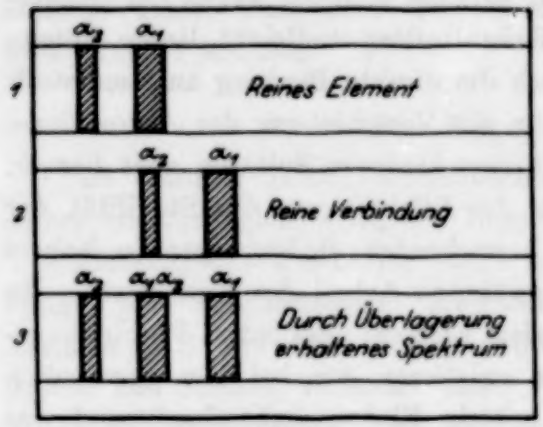


Fig. 2.

Die Funkenlinien $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$.

Die Funkenlinien der K-Serie, auch deren stärkste $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$, sind bedeutend schwächer und diffuser als die $K\alpha_1\alpha_2$-Linien. Nach dem oben Gesagten ist es klar, daß bei Versuchen, diese Linien bei Verbindungen zu erhalten, wegen der notwendigen Verlängerung der Belichtungszeit besonders hohe Forderungen an die Stabilität der emittierenden Substanz zu stellen sind. Wie ich schon früher mitgeteilt habe, sind auch diese Linien einer Verschiebung ausgesetzt, deren Größe aber nur mit freiem Auge schätzungsweise festgestellt worden war. Im allgemeinen läßt sich nur sagen, daß die Linien breiter und noch diffuser werden. Durch Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln war es mir aber gelungen, mit $BaSO_4$ wenigstens für $K\alpha_4$ ein ziemlich deutliches Dublett zu erhalten, bei dem die Verschiebung, mit freiem Auge mit der des $K\alpha_1\alpha_2$-Dubletts verglichen, ungefähr von derselben Größe wie diese war. An einer der neuen Platten tritt dies Verhältnis noch deutlicher hervor und es konnte hier die Verschiebung von $SK\alpha_4$ mit einem für schwache diffuse Linien besonders geeigneten Komparator mit geringer Vergrößerung gemessen werden. Da die Ausmessung in diesem Falle teilweise von der subjektiven Schätzung der Intensitätsmaxima abhängt,

wurde sie von zwei Personen ausgeführt. Die Mittelwerte aus vier verschiedenen Messungen zwischen den drei Linien im $K\alpha_1\alpha_2$-Triplett und den beiden $K\alpha_3\alpha_4$-Linien sind

$$[S\,K\alpha_3] \underset{0{,}361\text{ mm}}{\quad} \begin{bmatrix} S\,K\alpha_1 \\ SO_4\,K\alpha_2 \end{bmatrix} \underset{0{,}362\text{ mm}}{\quad} [SO_4\,K\alpha_1] \qquad [S\,K\alpha_4] \underset{0{,}362\text{ mm}}{\quad} [SO_4\,K\alpha_4].$$

Diese Werte ergeben, daß einerseits keine größere Verschiedenheit im Abstand zwischen den drei $K\alpha_1\alpha_2$-Linien ersichtlich ist, und daß andererseits die Verschiebung der $K\alpha_4$-Linie von derselben Größenordnung wie die der $K\alpha_1$-Linie ist. Fig. 3 ist eine Vergrößerung der ausgemessenen Platte zusammen mit einer für elementaren Schwefel. Die Vergrößerung ist mit einem gewöhnlichen Vergrößerungsapparat und einer plankonvexen Zylinderlinse ausgeführt, die letztere, um den störenden Einfluß der photographischen Körner zu eliminieren. Wegen des hart arbeitenden photographischen Materials sind die $K\alpha_1\alpha_2$-Linien stark überexponiert und können nicht getrennt werden.

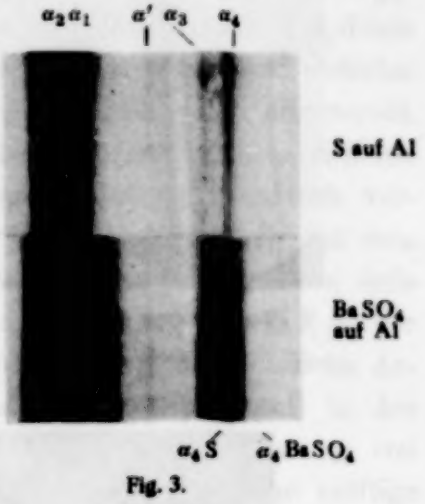


Fig. 3.

Mit 14 Si, das sich im Laufe der Untersuchung als für diese Messungen viel geeigneter erwies, da man hier leicht das Spektrum der Verbindung (SiO_2) ohne Überlagerung durch das des Elements erhält, wurden bei der Ausmessung folgende Werte erhalten. Die angegebenen Zahlen sind Komparatorablesungen (in Millimetern).

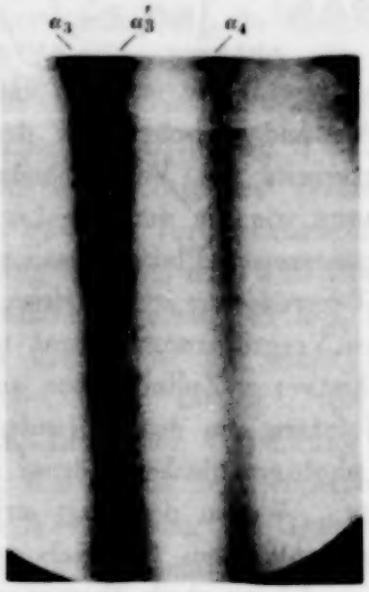
Platte	Material	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	Fadenkreuz ×	$K\alpha_3$	$K\alpha'_3$	$K\alpha_4$
197	Si (krist.)	18,701	18,328	13,664	12,338	12,053	11,061
198	SiO_2	18,356	17,983	13,664	(11,748)	—	10,533
Verschiebung δ		0,345	0,345	—	(0,590)	—	0,524

Abstand $K\alpha_2 - K\alpha_4$ für Si 7,640 mm
„ $K\alpha_2 - K\alpha_4$ „ SiO_2 7,823 mm

Wie ersichtlich, tritt eine deutliche Vergrößerung der Verschiebung bei den Linien $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ ein. Bei der Linie $K\alpha_3$ sind jedoch die Werte weniger sicher, da sie bei reinem Silicium in eine stärkere und eine schwächere Komponente zerfällt (die letztere hier mit α'_3 bezeichnet).

Bei SiO_2 ist aber eine Trennung der beiden Komponenten unmöglich und es wurde daher ein geschätztes Intensitätsmaximum gemessen. Die Komplexität von $K\alpha_3$ geht aus den beiden Mikrophotographien Fig. 4a

Vergrößerung 4,7 mal.
Fig. 4a.



Vergrößerung etwa 11 mal.
Fig. 4b.

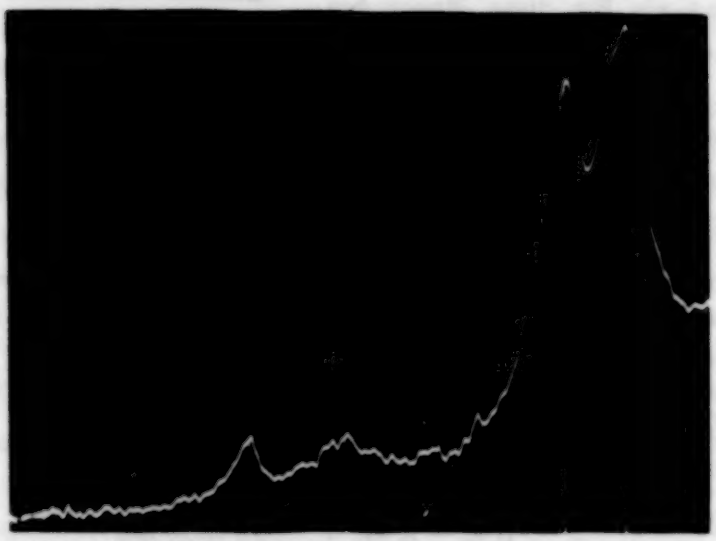


Fig. 4c.

und b sowie (doch weniger deutlich) aus der Photometerkurve in Fig. 4c hervor. In Fig. 3 sieht man auch eine Andeutung derselben Erscheinung bei S $K\alpha_3$. Mit Berücksichtigung der schon erwähnten Subjektivität dieser

Messungen und des bisher sparsamen Materials muß jedoch als Folgerung dieser Messungen hervorgehen, daß die Funkenlinien $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ einer Verschiebung unterworfen sind, deren Größe wenigstens nicht kleiner ist als die der $K\alpha_1\alpha_2$-Linien.

Die $K\beta_1$-Linien.

Da offenbar SiO_2 im Brennfleck sehr beständig ist, wurde auch seine $K\beta_1$-Linie einer vorbereitenden Untersuchung unterzogen, mit der beabsichtigt war, festzustellen, ob die von Ray und mir gefundene Verschiebung der $K\alpha_1\alpha_2$-Linien in irgend einem Zusammenhang mit den von Lindh und Lundquist festgestellten Anomalien bei den $K\beta_1$-Linien steht. Die ersten Versuche bezogen sich doch auf die $K\beta_1$-Linie von Schwefel. Als emittierende Substanzen wurden reiner pulverisierter Schwefel und $BaSO_4$, beide auf einer Aluminiumantikathode, angewandt. Wegen verschiedener störender Einflüsse konnten jedoch keine sicheren Ergebnisse erhalten werden; die Störungen wurden teils dadurch verursacht, daß Schwefel flüchtig und $BaSO_4$ wenig stabil ist, so daß sein Spektrum nicht frei von dem des Elements erhalten werden kann, teils dadurch, daß die Linie Ba $L\beta_3$ der zweiten Ordnung mit S $K\beta_1$ der ersten Ordnung zusammenfällt (λ bzw. 2511 und 5021,3). Beim Arbeiten mit reinem Si (kristallisiert) und einem Gipskristall in der zweiten Ordnung, einer Stromstärke von 15 mA, einer Spannung von 20 k V und einer Belichtung von einer Stunde wurde aber eine kräftige Si $K\beta_1$-Linie erhalten.

Auf der Seite längerer Wellen, von ihr aus gerechnet, tritt die schwächere Si $K\beta_x$-Linie auf. Bei SiO_2 hingegen ist an dem Platz der $K\beta_1$-Linie nichts zu sehen. Fig. 5 zeigt die Photometerkurven der beiden Platten.

Gegen die in meiner früheren Veröffentlichung erwogene Möglichkeit, daß hier eine mit der für die $\alpha_1\alpha_2$-Linien festgestellten analoge Verschiebung der β-Linie vorliegt, kann angeführt werden, daß in diesem Falle eine Verschiebung nach längeren Wellen vorliegen würde. Die in Fig. 5 mit Si $K\beta_x$ bezeichnete Linie würde dann die zu SiO_2 gehörige neue β_1-Linie sein. Die mit β_x bezeichnete Linie im Spektrum von elementarem Si ist dann schwer zu erklären, da bei den α-Linien des reinen Si keine Spur einer Verschiebung ersichtlich ist.

Eine andere Möglichkeit wäre die folgende.

Nach dem Landéschen Niveauschema und unter Annahme der von Stoner vorgeschlagenen und begründeten Elektronenverteilung kann

die Elektronenhülle von Silicium wie in Fig. 6 schematisch dargestellt werden.

Die Energieniveaus sind durch wagerechte Striche wiedergegeben, die normal besetzten mit durch Punkte angedeuteten Elektronen belegt.

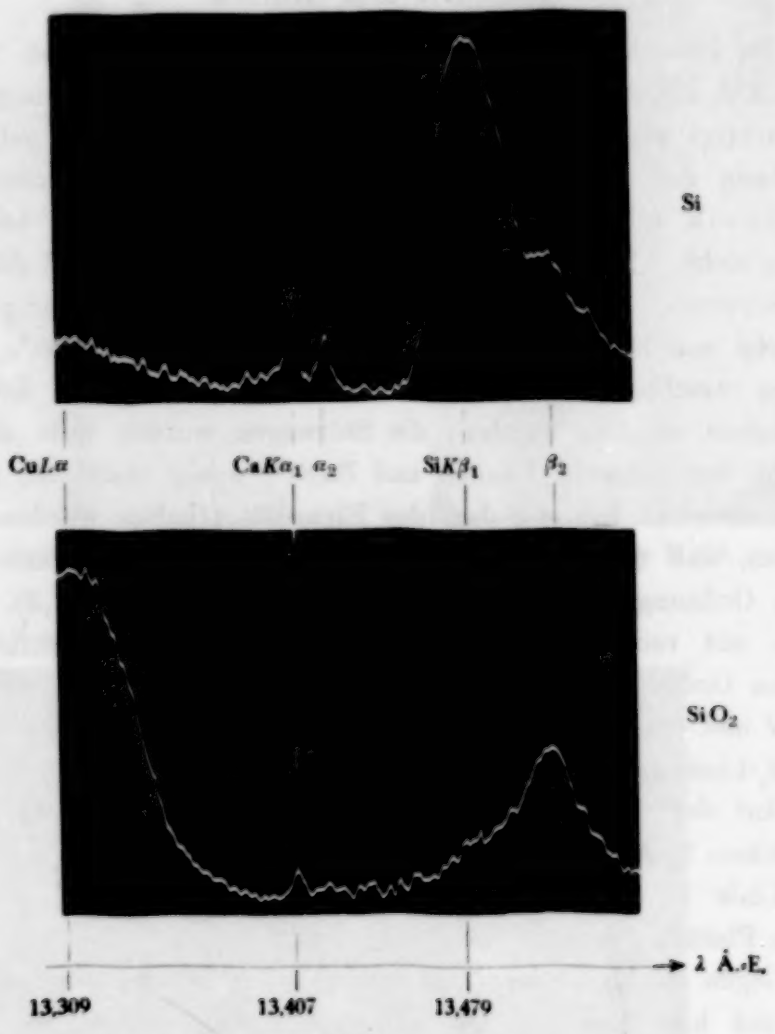


Fig. 5.

Cu $L\alpha$, von der Cu-Anode herrührend, ist stärker bei SiO_2, weil die aufgetragene Schicht dünner und schlechter haftend als bei Si war.

Ca $K\alpha_1$, in der vierten Ordnung, stammt von der Oxydkathode, die bei Si neu mit weißem Lack belegt war.

Die gewöhnlichen Röntgenlinien der K-Serie, die von dem einfach ionisierten Si-Atom emittiert werden können, sind auch hier eingetragen. Wie ersichtlich, verdankt die $K\beta_1$-Linie ihre Entstehung dem Umstand, daß ein Elektron des M_2-Niveaus die Elektronenbesetzung der K-Schale

vervollständigt. In gewissen Fällen können vielleicht die äußersten Elektronen andere Stellen als die hier angegebenen einnehmen, wobei sogenannte „semioptische" Linien entstehen können [1]).

Den äußersten dieser Elektronen, die im Normalzustand den Kern umkreisen, in unserem Falle den vier Elektronen der M-Schale, wurde eine besondere Eigenschaft zugeschrieben. Sie werden als Valenzelektronen bezeichnet und verursachen auf die eine oder andere Weise die chemische Bindungsfähigkeit des Elements. Wenn wir also annehmen, daß die am Emissionsprozeß beteiligten Elektronen die chemische Bindung verursachen, dann ist zu erwarten, daß der Einfluß der Bindung auf die Valenzelektronen tiefergreifend ist als auf die dem Kerne näher liegenden. Wenn man mit Kossel annimmt, daß die Verbindung, hier SiO_2, dadurch entsteht, daß die vier Valenzelektronen von Silicium in der M-Schale auf die beiden Sauerstoffatome übergehen und deren äußerstes Niveau zum Neontypus vervollständigen, so ist das M-Niveau des Siliciums unbesetzt und $K\beta_1$ kann nicht mehr emittiert werden. Wenn die Valenzelektronen hingegen entsprechend der Annahme bei nicht polaren Verbindungen den in die Verbindung eingehenden Atomen gemeinsam würden, dann müßten sie bei Ionisation eines derselben dessen innerste Schale vervollständigen und so Anlaß zu einer β-Linie geben die wegen der geringen Energiedifferenzen in den äußersten Teilen der Atomhülle in der Nähe der normalen β_1-Linie zu suchen wäre.

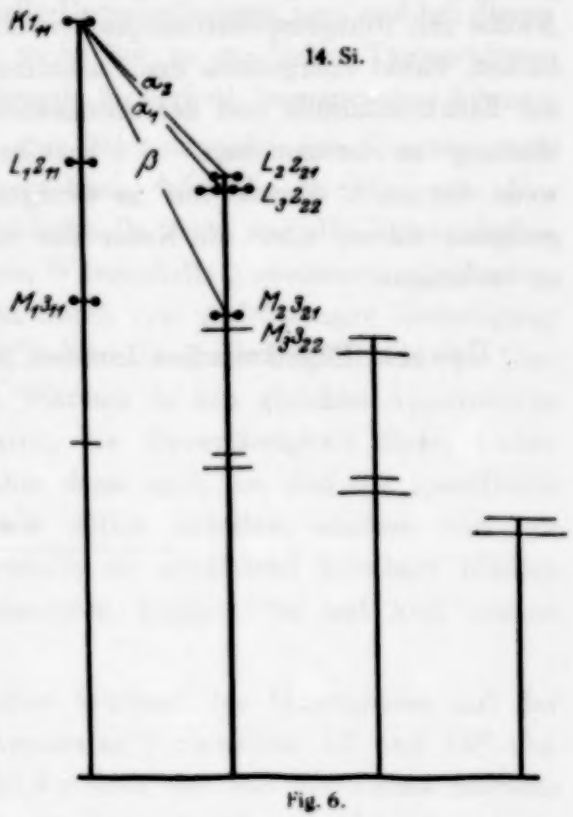


Fig. 6.

Hier ergibt sich auch die Schwierigkeit, daß die β_2-Linie für Si und SiO_2 ihre Lage beibehält.

---

[1]) M. Siegbahn, R. Thoræus, E. Bäcklin, Phil. Mag. **49**, 513, 1925.

Die Verschiebungen der Röntgenlinien gestatten uns, wie bei Ray l. c. auch die Veränderungen der Absorptionsgrenzen, die uns noch nicht experimentell zugänglich sind, zu berechnen. Durch Summation der Energieänderungen in allen mit Elektronen besetzten Niveaus können wir also beim Siliciumatom mit gewissen Approximationen für die L_1- und M_1-Niveaus aus röntgenspektroskopischen Daten unter Benutzung von Avogadros Konstante und Einsteins Gesetz direkt die Differenz zwischen der Energie des Elements im festen kristallinischen Zustand und seiner Energie im festen SiO_2 berechnen. Für Sauerstoff ist dies aber noch nicht möglich. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß wir bei einer Verbindung wie z. B. KCl, wenn es uns gelingt, die Energieänderungen beider am Molekülaufbau beteiligten Atome mit röntgenspektroskopischen Mitteln zu messen, die Möglichkeit hätten, direkt energetisch den Zusammenhang zwischen der Deformation der Elektronenhülle und der thermochemischen Bildungswärme der Verbindung zu untersuchen. Es scheint, daß derartige Untersuchungen, wenn sie auch derzeit nur in wenigen Fällen ausführbar sein dürften, geeignet wären, über die Natur der chemischen Bindung einiges Licht zu verbreiten.

Upsala, Physikalisches Institut, Mai 1926.

Zur Frage der Entropie amorpher Substanzen[1].

Von **Franz Simon** und **Fritz Lange** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1926.)

Es wird am Quarz und am Glycerin gezeigt, daß die Entropie der unterkühlten Schmelze am absoluten Nullpunkt die der kristallisierten Phase übertrifft, und zwar im ersten Fall um $0{,}9 \pm 0{,}3$ im letzteren um $4{,}6 \pm 0{,}3$ cal/grad pro Mol.

Zu der Frage, ob die Entropiedifferenz zwischen einem Kristall und seiner unterkühlten Schmelze am absoluten Nullpunkt verschwindet, liegen bisher nur sehr wenige experimentelle Untersuchungen vor, und bei diesen wurden die spezifischen Wärmen nicht bis zu so tiefen Temperaturen verfolgt, daß die Ergebnisse genügende Sicherheit beanspruchen können.

Quarz. Bei dem Versuch, den Schmelzpunkt des Quarzes nach dem Nernstschen Theorem zu berechnen, fand Wietzel[2] große Unstimmigkeiten. Als eventuelle Fehlerquelle kam nur die Extrapolation der bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gemessenen spezifischen Wärmen des Glases in Betracht, da durch eine recht genaue Bestätigung des Theorems an der Umwandlung Christobalit-Quarzkristall, bei der Umwandlungswärmen und spezifische Wärmen in den gleichen Apparaturen wie die des Glases gemessen waren, die Zuverlässigkeit dieser Daten gesichert erschien. Wietzel nahm denn auch an, daß die spezifische Wärme des Quarzglases nicht wie üblich abfallen, sondern von der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ab annähernd konstant bleiben und erst in großer Nähe des absoluten Nullpunktes auf Null sinken sollte[3].

Wir haben nun die spezifischen Wärmen des Quarzglases mit der von uns früher beschriebenen Apparatur[4] zwischen 10 und 13° abs. gemessen. Wir benutzten dazu 40,3 g Glas, das von der Firma Heraeus geliefert war und auf etwa Stecknadelkopfgröße zerkleinert wurde. Kleinere Teilchen wurden sorgfältig entfernt, um wegen der bei tiefen Temperaturen möglicherweise nicht unbeträchtlichen Adsorption des

---

[1]) Vorgetragen auf dem Physikertag in Danzig, September 1925; siehe auch Handbuch der Physik X, 395—398, Berlin 1926.

[2]) R. Wietzel, ZS. f. anorg. Chem. **116**, 71, 1921.

[3]) l. c. S. 93, Fig. 5.

[4]) ZS. f. Phys. **15**, 312, 1923.

Wasserstoffs die Oberfläche des Glases nicht zu stark anwachsen zu lassen. Durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme überzeugten wir uns, daß die Substanz auch wirklich amorph war. In Tabelle 1 bedeutet T die mittlere Temperatur bei einer Heizung, WK_g die Wärmekapazität des gesamten Kalorimeters, WK_i die des Inhalts und $\overline{AW}$ die eines mittleren g-Atoms (2,01g).

Tabelle 1. Quarzglas.

T	WK_g	WK_i	$\overline{AW}$	$\overline{AW}/T^3 \cdot 10^6$
10,26	0,130	0,046	0,023	21
*11,15	0,186	0,052	0,026	19
11,78	0,244	0,058	0,029	18
*12,93	0,390	0,073	0,036	17

* Zweite Meßreihe.

Fig. 1 zeigt, daß diese Werte an die früher von dem einen von uns bei höheren Temperaturen gemessenen[1]) sehr gut anschließen, der Abfall erscheint durchaus normal. Das Gebiet des T^3-Gesetzes ist noch nicht ganz erreicht (siehe Tabelle 1, Spalte 5), doch möchten wir auf diese kleine Differenz kein großes Gewicht legen, da bei der außerordentlich geringen spezifischen Wärme des Quarzglases die Leerkapazität des Kalorimeters teilweise über viermal größer ist als die der Substanz. Eine Atomwärme von $19 \cdot 10^{-6} T^3$ ließe sich in diesem Falle noch durchaus durch die Fehlergrenzen decken.

Bei Extrapolation der spezifischen Wärme nach dem T^3-Gesetz findet man unter Benutzung von Wietzels Messungen, daß die Entropie des Glases die der kristallisierten Phase um 0,9 cal/grad pro Mol übertrifft. Dieses Resultat, dessen maximale Fehlergrenze wir auf $\pm 0{,}3$ schätzen, ändert sich übrigens nur unmerklich, wenn man mit T^2 oder gar T extrapoliert, da die Atomwärmen bis zu so sehr kleinen Werten herab verfolgt wurden. Auf die Berechtigung, mit einem so anomalen Verlauf der spezifischen Wärme bei noch tieferen Temperaturen zu rechnen, wie Wietzel dies tut, werden wir am Schluß der Arbeit noch zu sprechen kommen. Hier sei nur erwähnt, daß man, um die Entropiedifferenz am absoluten Nullpunkt zum Verschwinden zu bringen, annehmen müßte, daß die spezifische Wärme des Glases ihren Wert von 10^0 bis zu 10^{-50} abs. beibehält, um dann erst auf Null herabzusinken.

[1]) F. Simon, Ann. d. Phys. **68**, 255, 1922.

Glycerin. Der eine von uns hatte schon früher[1]) gezeigt, daß Glycerin sich beliebig tief unterkühlen läßt und wie sich der sonderbare Verlauf der Atomwärme der amorphen Substanz (Fig. 2) erklärt. Diese Messung war als Vorversuch für solche über die Anwendbarkeit des Nernstschen Theorems auf Lösungen[2]) (erscheint demnächst an dieser

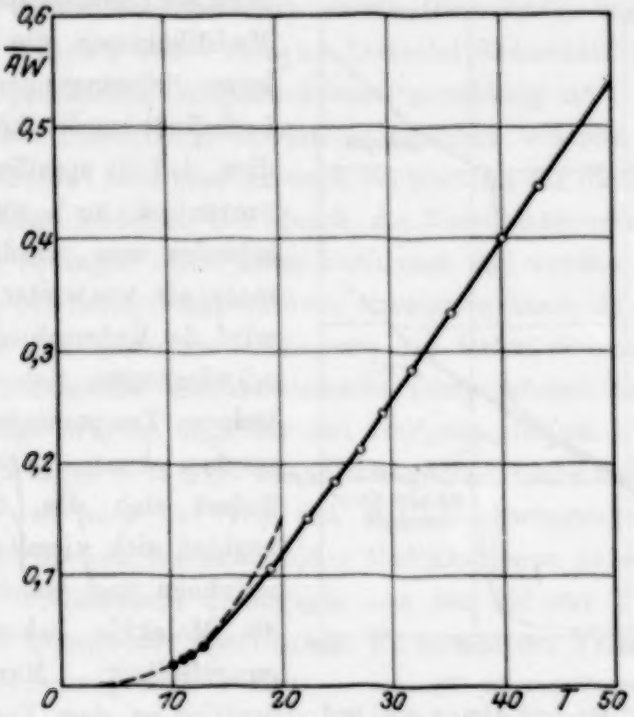


Fig. 1. Atomwärme des Quarzglases.
Diese Arbeit. Δ F. Simon, Ann. d. Phys. 68, 255, 1922. - - - $19 \cdot 10^{-6} T^3$

Stelle) und auf Flüssigkeiten gedacht. Inzwischen haben nun Gibson und Giauque[3]) ebenfalls zum letzteren Zwecke die spezifischen Wärmen des amorphen und kristallisierten Glycerins bis zur Temperatur der flüssigen Luft gemessen. Sie finden den früheren Befund bestätigt und ferner, daß unterhalb der „Sprungtemperatur" die spezifischen Wärmen beider Modifikationen sich nur sehr wenig unterscheiden, während oberhalb dieser Temperatur die Kurve der kristallisierten Substanz nahezu geradlinig weiterläuft (Fig. 2).

Dies erklärt sich zwanglos aus den früher (l. c.) mitgeteilten Beobachtungen. Unterhalb 180° abs. ist das unterkühlte Glycerin glashart,

---

[1]) F. Simon, Ann. d. Phys. **68**, 278, 1922.
[2]) Vorgetragen auf dem Physikertag in Danzig, September 1925.
[3]) G. E. Gibson und W. F. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 93, 1923.

die Moleküle liegen, wenn auch ungeordnet, fest an bestimmten Stellen und führen um diese Schwingungen aus. Der allergrößte Teil des thermischen Energieinhalts liegt nun in den Schwingungen der Atome innerhalb der Moleküle (das Glycerinmolekül besteht aus 14 Atomen). Da durch den im Verhältnis zur Bindungsfestigkeit der Atome im Molekül geringen Energieunterschied beider Modifikationen die innermolekularen Schwingungen nur wenig beeinflußt werden können, so heißt dies, daß die spezifischen Wärmen prozentual auch nicht viel verschieden sein werden [1]), um so mehr, als, wie weiter unten gezeigt wird, der Unterschied der Molekülschwingungen sich erst bei viel tieferen Temperaturen bemerkbar machen kann. Oberhalb 180° ändert sich das, das Glycerin beginnt sich ziemlich stark auszudehnen und weich zu werden, die Moleküle bekommen Bewegungsfreiheit. Man sieht dies deutlich an dem Verlauf der von Dewar und Fleming [2]) gemessenen Dielektrizitätskonstanten (Fig. 2, untere Kurve), bei 180° geht die Dielektrizitätskonstante ebenfalls in die Höhe. Die Glycerinmoleküle, die Dipole sind [3]), bekommen hier eben die Möglichkeit, sich im elektrischen Felde einzustellen.

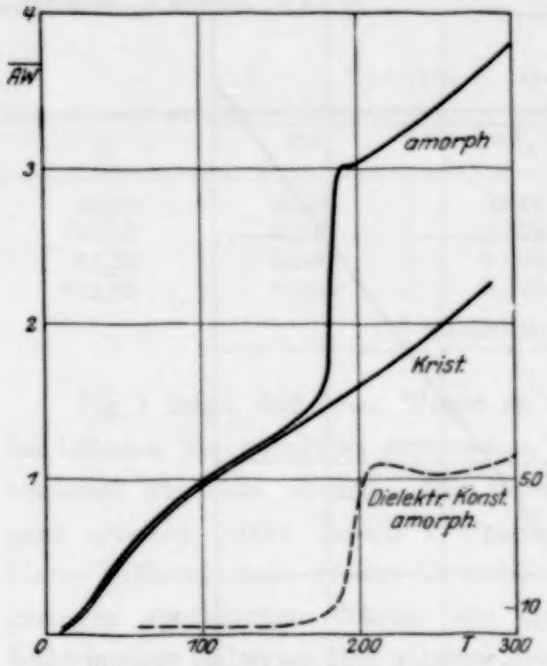


Fig. 2. Atomwärmen des Glycerins. Von 300 bis 70° abs. nach Simon (l. c.) und Gibson und Giauque, unterhalb 70° nach dieser Arbeit.

Gibson und Giauque haben nun mit Hilfe der von ihnen gemessenen Schmelzwärme (4370 cal pro Mol, Schmelzpunkt 291,00° abs.)

---

[1]) Um das Mitschleppen der innermolekularen Schwingungsenergie, die nur als Ballast die Meßgenauigkeit der Größen, auf die es ankommt, verkleinert, kann man nicht herumkommen, da nur Substanzen mit relativ komplizierten Molekülen sich beliebig unterkühlen lassen. Diese Tatsache wird auch den Vergleich einer Theorie der spezifischen Wärmen amorpher Substanzen mit dem Experiment sehr erschweren.

[2]) J. Dewar und J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61**, 324, 1897; **62**, 257, 1898.

[3]) P. Lertes, ZS. f. Phys. **6**, 56, 1921.

berechnet, daß die Entropie des Glases die der kristallisierten Phase bei 70° abs. um 5,6 ± 0,1 cal/grad pro Mol übertrifft. Sie haben dann den gleichen Wert auch auf den abs. Nullpunkt übertragen, indem sie die Gleichheit der spezifischen Wärmen beider Modifikationen bis zu den tiefsten Temperaturen extrapolierten. Obwohl ein Nichtverschwinden der Entropie theoretisch durchaus verständlich ist[1]), besitzt doch das Ergebnis von Gibson und Giauque keinerlei Sicherheit, da ihre Extrapolation der spezifischen Wärmen absolut unzulässig ist.

Außer dem Unterschied in den spezifischen Wärmen oberhalb der „Sprungtemperatur" muß nämlich noch ein weiterer für die Modifikationen charakteristischer bestehen, der durch die Verschiedenheit der Molekülschwingungen bedingte. Und zwar kann man von vornherein sagen, daß sich dies erst bei tiefen Temperaturen auswirken kann, da diese Schwingungen wegen der geringen Härte und des tiefen Schmelzpunktes der organischen Substanzen charakteristische Temperaturen haben, die, wie früher[2]) gezeigt wurde, ungefähr bei 100° abs. liegen. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird das Dulong-Petitsche Gebiet also schon fast erreicht und auch der von den Molekülschwingungen herrührende Anteil der spezifischen Wärmen beider Modifikationen nahezu gleich sein. Es ist daher vollkommen unmöglich, aus den bis zur Temperatur der flüssigen Luft gemessenen spezifischen Wärmen deren Verlauf bei tieferer Temperatur voraussagen zu wollen.

Wir haben deshalb die spezifischen Wärmen beider Modifikationen bis zu 10° abs. herab verfolgt. Als Ausgangsmaterial nahmen wir das reinste Glycerin des Handels, das noch 1 bis 1,5 Proz. Wasser enthält. Von diesem befreiten wir es durch Destillation unter einem Druck von 1 bis 2 cm Hg bei gleichzeitigem Hindurchleiten von scharf getrockneter Luft. Der Wassergehalt der benutzten mittleren Fraktion war kleiner als 0,1 Proz., wie durch Messung des Siedepunkts festgestellt wurde. Der Siedepunkt ist ein sehr empfindliches Maß für die Reinheit, $^1/_2$ Proz. Wassergehalt verringert ihn schon um 40°[3]).

Die Messungen oberhalb 20° abs. wurden auf unsere Veranlassung von Herrn cand. phil. Ruhemann mit dem Nernstschen Vakuumkalorimeter (Ausführung als adiabatisches Kalorimeter)[4]) vorgenommen. Über

---

[1]) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 820, 1914; siehe auch Handbuch der Physik X, 395 ff.

[2]) F. Simon, Ann. d. Phys. **68**, 267 ff, 1922.

[3]) Ad. Grün und Th. Wirth, ZS. f. angew. Chem. **32**, 59, 1919.

[4]) F. Lange, ZS. f. phys. Chem. **110**, 343, 1924.

die genauen Daten wird Herr Ruhemann später selbst berichten, hier sei nur erwähnt, daß durch eine Reihe von Kontrollmessungen oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft die Werte von Gibson und Giauque bestätigt wurden, so daß wir sie in diesem Temperaturbereich benutzen werden.

In den folgenden Tabellen geben wir die Atomwärmen des amorphen und des kristallisierten Glycerins (1 g-Atom = 6,577 g) zwischen 10 und 13° abs. Im Kalorimeter hatten wir 33,23 g Substanz. Während es bei schneller Abkühlung amorph bleibt, kann man nach Gibson und Giauque auf folgende Weise die Kristallisation erzwingen: Nach vorhergegangener Abkühlung erwärmt man es sehr langsam, ungefähr im Verlauf von 24 Stunden. Dabei bleibt es genügend lange auf der Temperatur des Maximums der Keimbildungsgeschwindigkeit, und man erhält mit Sicherheit einige Kristalle. Diese wachsen bei 0° sehr rasch, so daß bei dieser Temperatur nach kurzer Zeit die ganze Menge auskristallisiert. Vorsichtshalber überzeugten wir uns nach der Messung noch durch schnelles Auflöten der Apparatur durch Augenschein davon, daß alles kristallisiert war.

Tabelle 2. Amorphes Glycerin.

T	WK_g	WK_l	$\overline{\Delta W}$	$\overline{\Delta W}/T^3 \cdot 10^6$	β_V
10,58	$0{,}263_7$	$0{,}149_3$	0,0295	25,0	109
*10,84	$0{,}289_0$	$0{,}156_1$	0,0309	24,1	110
11,67	$0{,}366_2$	$0{,}189_1$	0,0374	23,7	110
*12,26	$0{,}439_4$	$0{,}208_8$	0,0413	22,4	112
12,69	$0{,}506_5$	$0{,}229_5$	0,0454	22,2	112
* Zweite Meßreihe.				im Mittel	111

Tabelle 3. Kristallisiertes Glycerin.

T	WK_g	WK_l	$\overline{\Delta W}$	$\overline{\Delta W}/T^3 \cdot 10^6$
10,57	$0{,}165_3$	$0{,}087_3$	0,0173	14,7
*10,67	$0{,}175_4$	$0{,}086_5$	0,0171	14,1
11,96	$0{,}284_6$	$0{,}123_4$	0,0252	14,8
*12,83	$0{,}404_5$	$0{,}158_3$	0,0313	14,8
12,91	$0{,}403_7$	$0{,}158_4$	0,0313	14,6

* Zweite Meßreihe.

Wie Tabelle 3 (Spalte 5) zeigt, ist bei der kristallisierten Phase das Gebiet des T^3-Gesetzes erreicht. Wir möchten bei dieser Gelegenheit

darauf hinweisen, daß jetzt mit der mit festem Wasserstoff arbeitenden Apparatur das T^3-Gesetz an drei Substanzen (Eis, Cadmium, Glycerin) recht genau bestätigt werden konnte — und daß dies wiederum ein Zeichen für die Meßgenauigkeit dieser Apparatur ist. Sie gestattet noch spezifische Wärmen, die wie hier beim Glycerin nur $^1/_{320}$ des Dulong-Petitschen Wertes betragen, mit einer Fehlergrenze von wenigen Prozenten zu messen.

Im ganzen ergibt sich jetzt folgendes Bild (Fig. 2): Die spezifischen Wärmen beider Modifikationen sind bis in das hier wesentlich in Betracht kommende Gebiet, in dem die Schwingungen der Moleküle gegeneinander absterben, verfolgt. Die Differenz zwischen beiden Kurven bleibt von der Temperatur der flüssigen Luft an abwärts ihrem Absolutbetrage nach ungefähr erhalten, steigt zwischen 40 und 50° sogar noch etwas an, um dann schließlich langsam kleiner zu werden. Prozentual nimmt die Differenz, wie nach den Ausführungen auf Seite 231 erklärlich, mit fallender Temperatur außerordentlich zu, so ist die spezifische Wärme der amorphen Substanz bei 10° abs. 80 Proz. höher als die der kristallisierten.

Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß bei den tiefsten Temperaturen die innermolekularen Schwingungen schon vollkommen abgestorben sind und der Energieinhalt dann nur noch durch die Molekülschwingungen bedingt ist. In diesem Falle könnte man möglicherweise die Molekularwärme ($MW = 14\,AW$) durch eine einzige Debyefunktion darstellen. Beim kristallisierten Glycerin wäre dies allerdings nicht beweiskräftig, da wir hier schon im T^3-Gebiet sind und es daher auf alle Fälle gelingen muß (hier mit $\beta\nu = 131$), aber auch beim amorphen Glycerin ist es der Fall, wie Spalte 6, Tabelle 2 zeigt. Schon bei wenig höheren Temperaturen setzen die innermolekularen Schwingungen merkbar ein, so daß die mit den obigen $\beta\nu$-Werten berechneten Molekularwärmen hinter den beobachteten zurückbleiben. Jedoch wird, wie dies nach den Überlegungen auf Seite 231 zu erwarten steht, die Differenz der Molekularwärmen beider Modifikationen durch die Differenz der Debyefunktionen 111 und 131 bis zu viel höheren Temperaturen, wenn auch natürlich mit beschränkter Genauigkeit, wiedergegeben.

Wir extrapolieren mit diesen $\beta\nu$ zum absoluten Nullpunkt und finden durch graphische Integration:

$$\int_0^{T_0} \frac{MW_{\text{am.}} - MW_{\text{krist.}}}{T}\, dT = \Delta S_{T_0} - \Delta S_0 = 10{,}46 \text{ cal/grad pro Mol.}$$

(ΔS_{T_0} = Entropiedifferenz am Schmelzpunkt, ΔS_0 die eventuelle Differenz am abs. Nullpunkt). Es ist hier übrigens aus denselben Gründen wie beim Quarz ohne merklichen Einfluß, wenn man proportional zu T extrapoliert. Der beobachtete Wert der Entropieänderung am Schmelzpunkt ist gleich der Schmelzwärme dividiert durch die Schmelztemperatur, also gleich $4370/291{,}0 = 15{,}02$. Das bedeutet, daß die Entropie des Glases die des Kristalls am absoluten Nullpunkt um $15{,}02 - 10{,}46 = 4{,}6$ cal/grad pro Mol übertrifft, wobei wir die Fehlergrenze mit $\pm 0{,}3$ ansetzen wollen.

Fig. 3[1]), in der $(\overline{AW}_{\text{am.}} - \overline{AW}_{\text{krist.}})/T$ als Funktion von T aufgetragen ist, zeigt, wieviel das untere Gebiet noch zur Entropieänderung beiträgt, nnd insbesondere, daß man aus den Messungen bei flüssiger Luft

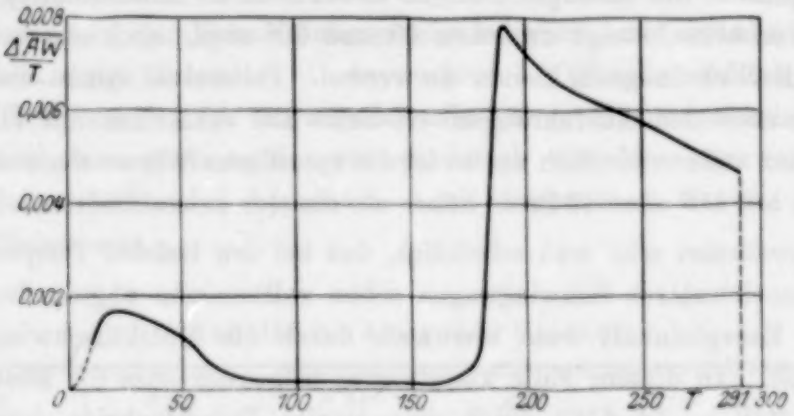


Fig. 3. $\Delta \overline{AW}/T$ für amorphes kristallisiertes Glycerin.

darüber gar nichts aussagen kann. Wenn z. B. der Abfall der spezifischen Wärmen im tiefsten Temperaturgebiet beim amorphen Glycerin statt mit einer Debyefunktion 111 mit einer solchen von 50 vor sich gehen würde, dann wäre, obwohl die spezifischen Wärmen bei der Temperatur der flüssigen Luft dadurch fast unberührt blieben, die Entropiedifferenz am absoluten Nullpunkt verschwunden. Dieser Fall zeigt recht instruktiv, wie vorsichtig man bei der Extrapolation der spezifischen Wärmen komplizierterer Substanzen sein muß.

Man könnte jetzt noch einwenden, daß auch unsere Extrapolation von 10^0 bis zum absoluten Nullpunkt nicht sicher ist. Zwar ist es, wie oben erwähnt, für das Endergebnis ohne Belang, ob man das letzte Stück proportional zu T^3, T^2 oder T ansetzt, aber vielleicht liegt bei tieferen Temperaturen eine Anomalie der spezifischen Wärmen der von Wietzel

[1]) Bei der Wiedergabe dieser Figur im Handbuch der Physik X, 396 ist bei den tiefsten Temperaturen eine kleine Ungenauigkeit unterlaufen.

diskutierten Art vor. Um auf diese Weise zum Verschwinden der Entropiedifferenz zu gelangen, müßte man fordern, daß die spezifische Wärme der amorphen Modifikation von 10^0 ab im Fall des Quarzes bis zu 10^{-5^0} in dem des Glycerins sogar bis 10^{-8^0} konstant bleibt. Vom rein experimentellen Standpunkt wird man dagegen nichts einwenden können. Wenn man bei Heliumtemperaturen nichts von dieser Anomalie findet, wird man sie zu noch tieferen verlegen können. Auch die Tatsache, daß durch die Messung eventuell schon das T^3-Gesetz erreicht ist, würde in diesem Sinne nicht für eine größere Sicherheit der Extrapolation sprechen. Die Messungen sind ja immer mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, und man kann dann annehmen, daß die überlagerte Anomalie im Meßgebiet noch klein gegenüber der Fehlergrenze ist. Aber ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen diesem Einwand gegen die Extrapolation und dem von uns gegen Gibson gemachten. Während im letzteren Falle Betrachtungen über die Struktur der Substanzen mit Notwendigkeit zeigen, daß man den Verlauf der spezifischen Wärmen bei tiefsten Temperaturen nicht aus den Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft folgern kann, ist unserer Meinung nach theoretisch eine Anomalie im Sinne Wietzels nicht zu begründen. Wietzel nahm an, daß im Glase noch einige wenige Moleküle so locker gebunden sind, daß ihr Energieinhalt dem von Gasmolekülen entspricht. Dies erscheint uns aber nicht wahrscheinlich. Das amorphe Glycerin ist unterhalb 180^0 ein steinharter Körper, in dem einzelne Moleküle größere Wegstrecken nicht zurückzulegen vermögen. Wir haben, um uns ein ungefähres Bild über die Größe der inneren Reibung zu verschaffen, folgenden Versuch gemacht. Im Glycerin wurde eine geringe Menge eines Elektrolyten gelöst und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Sie war bei Temperaturen oberhalb 180^0 sehr groß und ließ sich bequem mit der gewöhnlichen Kohlrauschschen Brücke messen. Unterhalb der erwähnten Temperatur ging sie aber auf so kleine Werte herab, daß sie nur noch durch die Aufladung eines sehr empfindlichen Elektrometers durch das Glycerin hindurch nachzuweisen war. Bei 20^0 abs. gelang auch dies nicht mehr. Es bliebe dann schließlich noch übrig anzunehmen, daß im Glase zwar sämtliche Moleküle nur um Gleichgewichtslagen schwingen, daß aber einige sehr locker an diese gebunden sind. Ihre Schwingungszahlen müßten dann, wenn so die Entropiedifferenz erklärt werden soll, ungefähr 10^{12} mal so klein sein wie die durchschnittliche. Dies käme darauf hinaus, daß im Glase Hohlräume molekularer Dimensionen bestehen, in denen je ein Molekül sich fast frei bewegt, und das erscheint doch nicht recht plausibel.

Zu solchen experimentell außerdem kaum zu verifizierenden Erklärungsmöglichkeiten braucht man unserer Meinung nach auch nicht zu greifen, da quantenstatistische Betrachtungen, wie Einstein[1]) zeigte, ebenfalls zu einem Nichtverschwinden der Entropiedifferenz führen. Es beruht dies darauf, daß im Glase am absoluten Nullpunkt kein eindeutiger Ordnungszustand herrscht. Hierauf soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit über die Entropie von Lösungen näher eingegangen werden[2]).

Für praktische Zwecke ist die hier gezeigte Unmöglichkeit, die Entropie amorpher Substanzen aus ihren eigenen spezifischen Wärmen zu berechnen ohne Bedeutung, da es überhaupt nur sehr wenige Substanzen mit beliebiger Unterkühlbarkeit gibt und man außerdem immer den Anschluß an das kristallisierte Kondensat am Schmelzpunkt nehmen wird.

Phys.-Chem. Institut der Universität Berlin, Mai 1926.

[1]) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 820, 1914.
[2]) Siehe vorläufig Handbuch der Physik X, 396.

Über das Spektrum des Wasserstoffs.

Berichtigungen und Zusätze zu der gleichnamigen Arbeit[1]).

Von **A. Sommerfeld** und **A. Unsöld** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1926.)

Gewisse frühere Angaben über die Intensität der Feinstrukturkomponenten werden zurückgezogen und durch die nach der Schrödingerschen Wellenmechanik berechneten Werte ersetzt. Zusätzliche Bemerkung über die Metastabilität des $2s$-Terms.

1. Zur Frage der Intensitäten. Indem wir l. c. nicht nur die relativen Intensitäten der Feinstrukturkomponenten innerhalb eines Multipletts [z. B. $(p\,d)$ oder $(s\,p)$], sondern auch die Intensitätsverhältnisse verschiedener Multipletts zueinander zu bestimmen suchten, haben wir uns auf eine Arbeit von W. Heitler[2]) gestützt, die ihrerseits auf der Boseschen Statistik beruhte. Diese zeigt, daß die Intensitäten durch die Quantengewichte und einen Proportionalitätsfaktor F gegeben sind, der irgendwie durch die Natur des Prozesses bestimmt ist. Heitler nahm nun an, daß $F = F(W)$ nur von den Energien, nicht aber von den Quantenzahlen der betreffenden Terme abhänge, so daß dieser Faktor innerhalb einer sehr engen Feinstruktur für alle Komponenten gleich und deshalb für die Intensitätsverhältnisse belanglos wird. Im Falle von H_α ergab sich auf diese Weise, daß die Komponenten zueinander in der Proportion stehen würden:

$$\underbrace{9:1:5}_{(p\,d)} : \underbrace{2:1}_{(s\,p)} : \underbrace{2:1}_{(p\,s)}$$

Inzwischen ist es möglich geworden, die Intensitäten nach der Schrödingerschen Wellenmechanik[3]) unter Benutzung eines Heisenbergschen[4]) Ansatzes zu berechnen.

Auf diesem Wege hat Wentzel[5]) für die Linien der L-Serie, welche ja den Wasserstoff-Feinstrukturen in bekannter Weise zugeordnet sind, Intensitäten berechnet, die zwar von unseren weit abweichen, aber mit den kürzlich von Jönsson[6]) gemessenen Werten gut übereinstimmen. Wir sehen daher unsere Intensitätsangaben als irrig an und halten auch

---

[1]) A. Sommerfeld und A. Unsöld, ZS. f. Phys. **36**, 259, 1926.
[2]) W. Heitler, ebenda **36**, 101, 1926.
[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.
[4]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.
[5]) G. Wentzel, Naturwiss. **14**, 621, 1926.
[6]) A. Jönsson, ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.

die Heitlersche Annahme $F = F(W)$ nicht mehr für richtig. Dies um so mehr, als auch eine andere Folgerung dieser Annahme nach neueren Versuchen von Frl. Bleeker[1]) nicht zutrifft. Die Linien der I. und II. Alkali-Nebenserie (deren Auftreten Heitler als „gleichberechtigte Prozesse" auffaßt) sollten bei gleicher Wellenlänge in einem Verhältnis stehen, das allein durch die Quantengewichte bestimmt wird, also konstant, nämlich gleich 5:1 sein müßte. In Wirklichkeit zeigt dieses Intensitätsverhältnis aber einen starken Gang von K über Rb zu Cs, so daß die von Heitler hervorgehobene Übereinstimmung bei Rb auf Zufall beruhen dürfte. Hieraus ist zu schließen, daß über den Faktor F keine einfachen Angaben gemacht werden können, während andererseits die allgemeinen Erörterungen der Heitlerschen Arbeit unberührt bleiben. Wir stellen dies zugleich im Namen von Herrn Heitler fest.

Die aus der Schrödingerschen Mechanik folgenden Intensitäten der Wasserstofflinien sind von Schrödinger[2]) in parabolischen, von Wentzel in Polarkoordinaten berechnet worden.

Für die Intensität der Linie

$$l \to l' = l - 1; \quad n \to n'$$

[l = Azimutalquantenzahl $- 1$, n = Hauptquantenzahl[3])] ergibt sich:

$$J\binom{n\,n'}{l\,l'} = n \frac{\left[\Phi\binom{n\,n'}{l\,l'}\right]^2}{\Psi\binom{n}{l}\Psi\binom{n'}{l'}},$$

wo

$$\Phi\binom{n\,n'}{l\,l'} = \left(\frac{n\,n'}{n+n'}\right)^4 \sum_{s=l}^{n-1}\sum_{s'=l'}^{n'-1} \left(\frac{-2\,n'}{n+n'}\right)^s \left(\frac{-2\,n}{n+n'}\right)^{s'} \binom{n+l}{n-s-1} \binom{n'+l'.}{n'-s'-1} \frac{(s+s'+3)!}{(s-l)!\,(s'-l')!},$$

$$\Psi\binom{n}{l} = n^3 \sum_{s,\,s'=l}^{n-1} (-1)^{s+s'} \binom{n+l}{n-s-1}\binom{n+l}{n-s'-1} \frac{(s+s'+2)!}{(s-l)!\,(s'-l)!}.$$

---

[1]) C. E. Bleeker, Trans. Faraday Soc. **21**, 63, 1926, Part 3.

[2]) E. Schrödinger, Ann d. Phys. **80**, 1926. (3. Mitteilung.)

[3]) Die Bezeichnung schließt sich dem allgemeinen Gebrauch an und ist umgekehrt wie bei Schrödinger.

Diese Intensitäten, die innerhalb der einzelnen Multipletts noch in den durch die Summenregeln gegebenen Verhältnissen aufzuteilen sind, treten an die Stelle unserer früheren.

Für H_α wird [1]):

	$2p-3d$	$2s-3p$	$2p-3s$
Intensitätsverhältnisse	(9 : 1 : 5)	ϱ (2 : 1)	σ (2 : 1)
Gesamtintensität	1	$2^{-3}.3^{-1}.5$	$2^{-8}.5$

also

$$\varrho = \frac{5}{24} \cdot \frac{15}{3} = 1{,}04$$

und

$$\sigma = \frac{5}{16.16} \cdot \frac{15}{3} = 0{,}09,$$

während in unserer früheren Arbeit $\varrho = \sigma = 1$ angenommen wurde.

Für He^+ $\lambda = 4686$ erhält man ganz entsprechend folgende Intensitäten:

	$3d-4f$	$3p-4d$	$3s-4p$	$3d-4p$	$3p-4s$
Intensitätsverhältnisse . .	20 : 1 : 14	9 : 1 : 5	2 : 1	9 : 1 : 5	2 : 1
Gesamtintensität	4,905	1,788	0,468	0,053	0,093

Die Gesamtintensitäten weichen von den früher angenommenen (proportional der Summe der darüberstehenden ganzen Zahlen gesetzten) zum Teil erheblich ab. Fig. 1 und 2 zeigen die nach der neuen Theorie berechneten Bilder von H_α und He^+ 4686.

Die Unterschriften in Fig. 1 und 2 geben den Ursprung der betreffenden Linien bzw. der Teilintensitäten an, die in der betreffenden Linie zusammenfallen, und zwar in gleicher Reihenfolge von oben nach unten wie in den Figuren selbst. Auf die verstärkt gezeichneten Linien kommen wir im folgenden zurück.

Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist durchweg gut, wie man besonders bei $\lambda = 4686$ durch den Vergleich mit der Paschenschen Photometerkurve erkennt (siehe auch die Bemerkungen in unserer früheren Arbeit zu den entsprechenden Figuren, z. B. über das Größenverhältnis der beiden stärksten Komponenten von 4686).

[1]) Vgl. G. Wentzel, l. c.

Während nach unserer früheren Ansicht das Intensitätsbild für alle Balmerlinien das gleiche sein würde, ergibt die Wellenmechanik das wesentlich neue Resultat, daß das Intensitätsverhältnis $J_k : J_l$ (kurz-

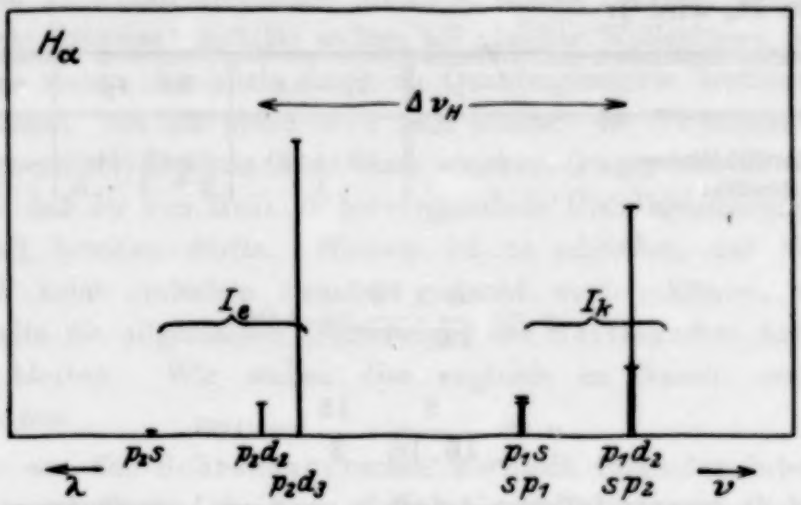


Fig. 1.

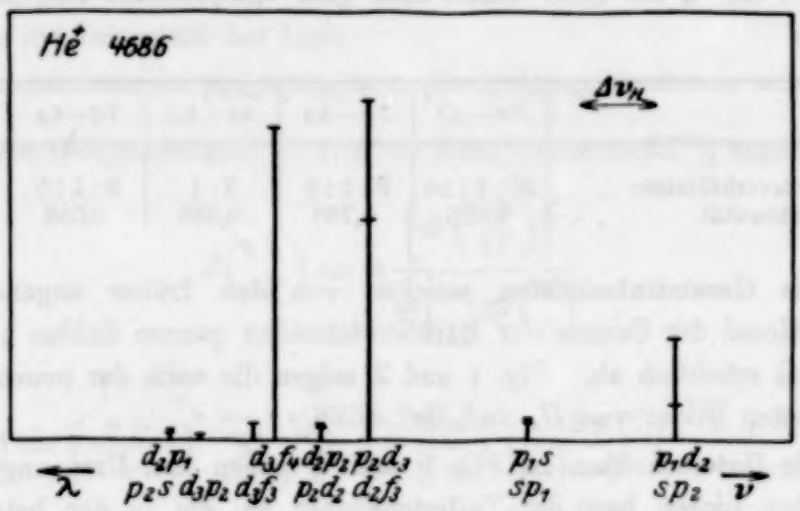


Fig. 2.

wellige : langwellige Komponente) mit wachsendem n des Laufterms zunimmt in Übereinstimmung mit den Messungen von Hansen[1]). Bei der Fowlerserie wird sich zweifellos entsprechendes ergeben.

Ausdrücklich möchten wir die Bemerkung zurückziehen, die sich auf die „unzweckmäßige Methode der Kramersschen Dissertation" bezieht. Natürlich ist diese Methode bei der alkaliartigen Auffassung des Wasserstoffspektrums nicht mehr ohne weiteres anwendbar, aber

[1]) G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.

unser statistischer Ansatz ist nach vorstehendem erst recht nicht aufrechtzuhalten.

2. Zur Metastabilität des $2s$-Terms. Zunächst ist zu bemerken, daß schon nach der älteren Theorie der H-Feinstruktur eine Metastabilität des unteren zweiquantigen Niveaus zu erwarten war [1]). Unsere Theorie behauptet darüber hinaus, daß nur das in Fig. 1 stark gezeichnete Dublett $2s - 3p_{1,2}$ durch diese Metastabilität verstärkt wird, während die Linien $2p_1 - 3d_2$ und $2p_1 - 3s$ ihre normale Intensität behalten. Es werde das (sp)-Dublett durch die Metastabilität im Verhältnis $1:f$ verstärkt. Man kann dann diesen „Metastabilitätsfaktor" f jedenfalls so wählen, daß bei H_α das Intensitätsverhältnis der beiden Linien innerhalb der kurzwelligen Gruppe J_k der Beobachtung entspricht. Alsdann muß — wenn unsere Annahme zutrifft — dasselbe f auch das richtige Verhältnis $J_k : J_l$ liefern. Macht man den Versuch mit der Hansenschen Fig. 20 (Druck in der Entladungsröhre 0,015 mm Hg), so zeigt sich in der Tat, daß $f = 2{,}5$ die gestellten Anforderungen gut erfüllt.

3. Paschen-Back-Effekt. Das l. c. über den Paschen-Back-Effekt von H Gesagte bleibt natürlich bestehen, da das Intensitätsverhältnis 9 : 5 der beiden stärksten, allein zu berücksichtigenden Komponenten auch von unserem jetzigen Standpunkt aus erhalten bleibt.

Wir waren l. c. noch nicht auf die Goudsmit-Uhlenbecksche Hypothese des Kreisel-Elektrons eingegangen. Diese wird u. a. durch den Paschen-Back-Effekt von H geradezu gefordert, da es hier unmöglich ist, die magnetische Anomalie einem Atomrumpf zuzuschieben. Heisenberg und Jordan [2]) haben inzwischen auf Grund der Goudsmit-Uhlenbeckschen Hypothese und der neuen Quantenmechanik eine Theorie der Alkali-Dubletts, also insbesondere der Wasserstoff-Feinstruktur entwickelt, welche gerade die von uns verlangten Aufspaltungen liefert und für den Paschen-Back-Effekt auf die Voigtschen Formeln führt.

[1]) K. T. Compton und N. H. Russell, Nature **114**, 86, 1924, ziehen daraus interessante astrophysikalische Schlüsse.

[2]) ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

Zur Schrödingerschen Wellenmechanik.

Von V. Fock in Leningrad.

(Eingegangen am 11. Juni 1926.)

Die Schrödingersche Wellengleichung wird auf den Fall der Anwesenheit der (in den Geschwindigkeiten) linearen Glieder in der Lagrangeschen Funktion verallgemeinert, und es werden einige Beispiele der Quantisierung betrachtet.

In seiner bedeutungsvollen Arbeit[1]) leitet E. Schrödinger eine Wellengleichung ab, die als Grundgleichung der „undulatorischen" Mechanik und als Ersatz der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung (H. P.) der gewöhnlichen Mechanik anzusehen ist. Die Ableitung wird unter der Voraussetzung geführt, daß die Lagrangesche Funktion keine in den Geschwindigkeiten linearen Glieder enthält. Schrödinger schreibt (Fußnote auf S. 514 l. c.):

„In der Relativitätsmechanik und mit Berücksichtigung des Magnetfeldes wird die Aussage der H. P. komplizierter. Im Falle eines einzigen Elektrons sagt sie aus, daß der vierdimensionale Gradient der Wirkungsfunktion, vermindert um einen vorgegebenen Vektor (das Viererpotential), einen konstanten Betrag hat. Die wellentheoretische Übersetzung dieser Aussage bietet ziemliche Schwierigkeiten."

Im folgenden werden wir versuchen, einige dieser Schwierigkeiten zu beseitigen und die betreffende Wellengleichung für den allgemeineren Fall einer Lagrangeschen Funktion mit linearen Gliedern abzuleiten

Unsere Arbeit zerfällt in zwei Teile. Im ersten Teile wird die Wellengleichung abgeleitet; der zweite Teil enthält Beispiele der Schrödingerschen Quantisierungsmethode. Schrödinger hat bereits einige dieser Beispiele durchgerechnet, jedoch nur die Resultate und nicht die Rechnungen mitgeteilt.

Erster Teil.

Die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für ein System mit f Freiheitsgraden sei

$$H\left(q_i, \frac{\partial W}{\partial q_i}\right) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \tag{1}$$

[1]) E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, Ann. d. Phys. **79**, 361 (I. Mitteilung) und **79**, 489 (II. Mitteilung), 1926.

Die linke Seite dieser Gleichung ist eine quadratische Funktion der Ableitungen der Wirkungsfunktion W nach den Koordinaten [1]).

Wir ersetzen hier

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial W}{\partial t} \quad \text{durch} \quad -E = -E\,\frac{\frac{\partial \psi}{\partial t}}{\frac{\partial \psi}{\partial t}}, \\ &\frac{\partial W}{\partial q_i} \quad \text{durch} \quad -E\,\frac{\frac{\partial \psi}{\partial q_i}}{\frac{\partial \psi}{\partial t}} \qquad (i = 1, 2 \cdots f), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wo E die Energiekonstante des Systems bezeichnet. Nach Multiplikation mit $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2$ erhalten wir eine homogene quadratische Funktion der ersten Ableitungen von ψ nach den Koordinaten und der Zeit:

$$Q = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{f}\sum_{i=1}^{f} Q^{ik}\frac{\partial \psi}{\partial q_i}\frac{\partial \psi}{\partial q_k} + \frac{\partial \psi}{\partial t}\sum_{i=1}^{f} P^i\frac{\partial \psi}{\partial q_i} + R\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2. \tag{3}$$

Zur Aufstellung der Wellengleichung betrachten wir das Integral

$$J = \int Q\, d\Omega\, dt. \tag{4}$$

$d\Omega$ bezeichnet hier das Volumenelement des mehrdimensionalen Koordinatenraumes; falls das System aus n Massenpunkten mit den Koordinaten $x_i\, y_i\, z_i$ besteht, kann man unter $d\Omega$ das Produkt der eigentlichen Volumenelemente

$$d\tau_i = dx_i\, dy_i\, dz_i$$

verstehen, also:

$$d\Omega = d\tau_1\, d\tau_2 \cdots d\tau_n.$$

Das Produkt $d\Omega\, dt$ ist also nicht das Volumenelement eines Raumzeitgebietes, in welchem $2\,Q$ das Quadrat des Gradienten einer Funktion ψ ist.

Die Integration nach den Koordinaten ist über den ganzen Koordinatenraum und nach der Zeit über ein beliebiges Intervall $t_2 - t_1$ zu erstrecken.

---

[1]) Dieses in der klassischen Mechanik. Auch in der relativistischen Mechanik eines Massenpunktes läßt sich die Gleichung (wenigstens bei Abwesenheit des Magnetfeldes) auf diese Form bringen; jedoch erscheinen uns die mit der transformierten Gleichung vorzunehmenden Operationen nicht als ganz einwandfrei.

Die gesuchte Wellengleichung erhält man durch Nullsetzen der ersten Variation des Integrals J:

$$\delta \int Q \, d\Omega \, dt = 0. \tag{5}$$

Dabei kann man das Verschwinden der Variation $\delta \psi$ entweder an den Grenzen des gesamten Integrationsgebietes oder aber nur für die Zeitpunkte t_1 und t_2 fordern.

Die explizite Darstellung der Wellengleichung ist wohl überflüssig; wir werden sie lieber an mehreren Beispielen erläutern.

Fragt man nun nach periodischen Lösungen, und setzt man

$$\psi = e^{2\pi i \nu t} \psi_1 = e^{2\pi i \frac{E}{h} t} \psi_1, \tag{6}$$

so erhält man für ψ_1 eine Gleichung, welche die Zeit nicht enthält. Die Energie E tritt als Parameter auf, und zwar in der nichtrelativistischen Mechanik linear. Speziell im Falle verschwindender P^i der Formel (3) fällt die Gleichung mit der von Schrödinger aufgestellten zusammen. Falls die P^i nicht verschwinden, sind die Koeffizienten einiger Glieder der (zeitfreien) Wellengleichung komplex.

Die ausgezeichneten Energiewerte werden dann nach Schrödinger durch die Forderung der Eindeutigkeit, Endlichkeit, und Stetigkeit der Lösung bestimmt.

Für rein periodische Lösungen (6) darf man die Ausdrücke in (2) direkt gleich $\frac{\partial W}{\partial q_i}$ setzen und man erhält

$$\psi = \text{const} \, . \, e^{-\frac{2\pi i}{h} W}, \tag{7}$$

wodurch die Bedeutung der Wirkungsfunktion W als Phase eines Wellenvorganges klar zutage tritt.

Zweiter Teil.

1. Keplerbewegung im Magnetfeld. Das Magnetfeld vom Betrage H sei längs der z-Achse gerichtet. Die Lagrangesche Funktion ist bekanntlich

$$L = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{e H}{2 c} (x \dot{y} - y \dot{x}) + \frac{e^2}{r}, \tag{8}$$

und die H. P. lautet

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2m} \left\{ (\text{grad } W)^2 + \frac{e H}{c} \left(y \frac{\partial W}{\partial x} - x \frac{\partial W}{\partial y} \right) + \frac{e^2 H^2}{4 c^2} (x^2 + y^2) \right\} \\ - \frac{e^2}{r} + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \end{aligned} \right\} \tag{9}$$

Die quadratische Form Q ist

$$\left.\begin{aligned} Q = \frac{E^2}{2m}(\operatorname{grad}\psi)^2 - \frac{eHE}{2mc}\left(y\frac{\partial\psi}{\partial x} - x\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)\frac{\partial\psi}{\partial t} \\ -\left[E + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2H^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\right]\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

und die Wellengleichung lautet

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi - \frac{eH}{Ec}\left(y\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial t} - x\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial t}\right) \\ -\frac{2m}{E^2}\left[E + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2H^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\right]\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

(Δ Laplacescher Operator). Führt man die Funktion ψ_1 ein,

$$\psi = \psi_1 e^{2\pi i\frac{E}{h}t},$$

und setzt man zur Abkürzung

$$\frac{eH}{2mc} = \omega, \quad \frac{h^2}{4\pi^2e^2m} = a, \tag{12}$$

so erhält man für ψ_1 die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi_1 - \frac{4\pi i m}{h}\omega\left(y\frac{\partial\psi_1}{\partial x} - x\frac{\partial\psi_1}{\partial y}\right) \\ +\left[\frac{2E}{ae^2} + \frac{2}{ar} - \frac{4\pi^2m^2\omega^2}{h^2}(x^2+y^2)\right]\psi_1 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Führt man sphärische Koordinaten ein und wählt man a als Längeneinheit, so erhält man (mit einer abgeänderten Bedeutung von r)

$$\Delta\psi_1 + 2i\omega_1\frac{\partial\psi_1}{\partial\varphi} + \left[\alpha + \frac{2}{r} - \omega_1^2r^2\sin^2\vartheta\right]\psi_1 = 0 \tag{14}$$

mit den Abkürzungen

$$\frac{2\pi m}{h}\omega a^2 = \omega_1, \quad \frac{2Ea}{e^2} = \alpha. \tag{15}$$

Vernachlässigt man hier ω_1^2, so läßt sich Gleichung (14) durch den Ansatz

$$\psi_1 = e^{in_1\varphi}P_n^{n_1}(\cos\vartheta)\,r^n\,\psi_2(r) \tag{16}$$

lösen, wo $P_n^{n_1}(\cos\vartheta)$ die „zugeordnete Kugelfunktion“ bezeichnet. Man erhält nämlich für $\psi_2(r)$ die Gleichung

$$r\frac{d^2\psi_2}{dr^2} + 2(n+1)\frac{d\psi_2}{dr} + [2 + (\alpha - 2n_1\omega_1)r]\psi_2 = 0, \tag{17}$$

deren Eigenwerte bereits von Schrödinger gefunden sind. Man bekommt

$$\alpha = 2 n_1 \omega_1 - \frac{1}{(n+p)^2}. \tag{18}$$

Für die Verschiebung $\Delta \nu$ der Spektralterme ergibt sich der Wert

$$\Delta \nu = n_1 \cdot \frac{\omega}{2\pi} = n_1 \cdot \frac{eH}{4\pi mc} \tag{19}$$

in Übereinstimmung mit der älteren Theorie.

2. Bewegung des Elektrons im elektrostatischen Felde der Kernladung und im Magnetfelde eines Dipols, das im Zentrum der Kernladung liegt[1]).

Bei der Lösung dieses Problems stößt man auf eine Schwierigkeit allgemeinen Charakters, die wir hier nicht überwinden konnten. Das Beispiel ist gewählt, um auf die Möglichkeit des Auftretens von Schwierigkeiten dieser Art aufmerksam zu machen.

Die z-Achse falle mit der Richtung des Dipolmomentes zusammen; der Betrag des letzteren sei M. Die Lagrangesche Funktion ist

$$L = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - \frac{e M}{c r^3} (x \dot{y} - y \dot{x}) + \frac{e^2}{r}, \tag{20}$$

und die H. P. in sphärischen Koordinaten lautet, unter Vernachlässigung von M^2:

$$\frac{1}{2m} (\operatorname{grad} W)^2 + \frac{e M}{m c r^3} \frac{\partial W}{\partial \varphi} - \frac{e^2}{r} + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \tag{21}$$

Bildet man die Wellengleichung

$$\Delta \psi + \frac{2 e M}{E c r^3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial \varphi} - \frac{2m}{E^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \tag{22}$$

so erkennt man, daß der Punkt $r = 0$ für alle Integrale ein wesentlich singulärer Punkt (Stelle der Unbestimmtheit) ist. Um dies deutlicher hervortreten zu lassen, wählen wir die Größe a (12) als Längeneinheit, bezeichen

$$\beta = \frac{8 \pi^3 e^3}{h^3} \cdot \frac{M m}{c} \tag{23}$$

und führen durch den Ansatz

$$\psi = r^n P_n^{n_1} (\cos \vartheta) e^{2\pi i \frac{E}{h} t + i n_1 \varphi} F(r) \tag{24}$$

[1]) Über die Behandlung dieses Problems nach den gewöhnlichen Quantisierungsvorschriften siehe G. Krutkow, Adiabatische Invarianten und ihre Anwendungen in der theoretischen Physik. Verhandl. d. Staatl. Opt. Instituts in Petrograd **2**, Nr. 12, S. 38. Berlin 1922 (russisch).

die Gleichung (22) auf die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{d^2F}{dr^2} + \frac{2n+2}{r}\frac{dF}{dr} + \left(\alpha + \frac{2}{r} - \frac{2n_1\beta}{r^2}\right)F = 0 \qquad (25)$$

zurück. Der wesentlich singuläre Charakter des Punktes $r = 0$ ist durch das Glied $\frac{2n_1\beta}{r^2}$ bedingt; andererseits muß dieses Glied dem physikalischen Sinne nach die Rolle eines kleinen Korrektionsgliedes spielen [1]) und keineswegs für den Charakter der Lösung ausschlaggebend sein. Diese Schwierigkeit ist nicht nur für das gewählte Beispiel, sondern überhaupt für alle Fälle, wo man sich einer angenäherten Darstellung der Kräfte bedient, charakteristisch; in der Theorie der Schrödingerschen Wellengleichung muß nämlich die Näherung für den ganzen Raum und nicht nur im Gebiet der Elektronenbahn gelten. In einem „natürlichen" mechanischen System (Elektronen und Kerne) kann diese Schwierigkeit vermutlich nicht vorkommen. Wie diese Schwierigkeit zu überwinden ist, bleibt vorläufig unklar. Vielleicht muß man verschiedene Näherungsdarstellungen der Kräfte für verschiedene Teilgebiete des Koordinatenraumes benutzen, und an den Grenzen der Teilgebiete gewisse Stetigkeitsforderungen für die Wellenfunktion ψ aufstellen. Ob dabei jede Willkür in der Bestimmung der Energiewerte ausgeschlossen werden kann, bleibt unentschieden. Überhaupt bedarf die hier berührte Frage einer eingehenden Untersuchung.

3. Relativistische Keplerbewegung [2]). Die H. P.-Gleichung (von Quadratwurzeln befreit) lautet

$$(\text{grad } W)^2 = \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)^2 - 2\left(m + \frac{e}{c^2 r}\right)\frac{\partial W}{\partial t} + 2m\frac{e^2}{r} + \frac{e^4}{c^2 r^2}, \qquad (26)$$

und die entsprechende Wellengleichung

$$\Delta\psi = \frac{1}{E^2}\left[2mE + \frac{E^2}{c^2} + 2\left(m + \frac{E}{c^2}\right)\frac{e^2}{r} + \frac{e^4}{c^2 r^2}\right]\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}. \qquad (27)$$

Wir bezeichnen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{a_1} = \frac{4\pi^2 e^2}{h^2}\left(m + \frac{E}{c^2}\right), \quad \alpha_1 = a_1^2\frac{4\pi^2}{h^2}\left(2mE + \frac{E^2}{c^2}\right), \\ &\gamma = \frac{2\pi e^2}{hc} \text{ (Konstante der Feinstruktur),} \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

---

[1]) Wir haben ja Quadrate von β bereits vernachlässigt.

[2]) Siehe Fußnote auf S. 243.

führen die Größe a_1 als Längeneinheit ein und machen den Ansatz (6). Die Gleichung für ψ_1 wird:

$$\Delta\psi_1 + \left(\alpha_1 + \frac{2}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2}\right)\psi_1 = 0. \tag{29}$$

Setzt man nun

$$\psi_1 = r^{n'} Y_n(\vartheta, \varphi) . F(r) \tag{30}$$

mit

$$n' = -\tfrac{1}{2} + \sqrt{(n+\tfrac{1}{2}+\gamma)(n+\tfrac{1}{2}-\gamma)} \tag{31}$$

(also n' nicht ganz), so bekommt man für $F(r)$ die Differentialgleichung

$$r\frac{d^2F}{dr^2} + 2(n'+1)\frac{dF}{dr} + (2+\alpha_1 r)F = 0, \tag{32}$$

also wieder die Gleichung (17). Es gilt also

$$\alpha_1 = -\frac{1}{(n'+p)} \quad (p = 1, 2 \ldots). \tag{33}$$

Berechnet man daraus die Energie, so bekommt man

$$E = mc^2\left(\frac{n'+p}{\sqrt{(n'+p)^2+\gamma^2}} - 1\right), \tag{34}$$

also die Sommerfeldsche Formel mit dem einzigen Unterschiede, daß die Teilquanten halbzahlig sind, wie schon Schrödinger auf S. 372 l. c. bemerkt hat.

4. Starkeffekt. Die Richtung des elektrischen Feldes vom Betrage D falle mit der z-Achse zusammen. Wir führen in üblicher Weise parabolische Koordinaten

$$z + i\varrho = \frac{a}{2}(\xi + i\eta)^2 \tag{35}$$

ein, benutzen die Abkürzungen

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}, \quad \alpha = \frac{2Ea}{e^2}, \quad \varepsilon = D\cdot\frac{a^2}{e} \tag{36}$$

und erhalten für die zeitfreie Funktion ψ_1 die Wellengleichung

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\psi_1}{\partial\eta^2} + \frac{1}{\xi}\frac{\partial\psi_1}{\partial\xi} + \frac{1}{\eta}\frac{\partial\psi_1}{\partial\eta} + \left(\frac{1}{\xi^2}+\frac{1}{\eta^2}\right)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial\varphi^2}\\ + [4 + \alpha(\xi^2+\eta^2) - \varepsilon(\xi^4-\eta^4)]\psi_1 = 0.\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Wir setzen

$$\psi_1 = X(\xi)\,Y(\eta)\,(\xi\eta)^n e^{in\varphi} \tag{38}$$

und erhalten für X und Y die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2X}{d\xi^2} + \frac{2n+1}{\xi}\frac{dX}{d\xi} + (2 + A + \alpha\xi^2 - \varepsilon\xi^4)X = 0,\\ \frac{d^2Y}{d\eta^2} + \frac{2n+1}{\eta}\frac{dY}{d\eta} + (2 - A + \alpha\eta^2 + \varepsilon\eta^4)Y = 0.\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Wir führen neue Veränderliche x, y und neue Parameter $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, μ ein, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \xi^2 &= \frac{2}{\sqrt{-\alpha}}\,x, \qquad \eta^2 = \frac{2}{\sqrt{-\alpha}}\,y, \\ 2\varepsilon &= \mu\left(\sqrt{-\alpha}\right)^3, \quad \frac{1}{\sqrt{-\alpha}} = \frac{\lambda^{(1)}-\lambda^{(2)}}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

und erhalten statt (39):

$$\left.\begin{aligned} x^2\frac{d^2X}{dx^2} + (n+1)\,x\frac{dX}{dx} + (\lambda^{(1)}x - x^2 - \mu x^3)\,X = 0, \\ y^2\frac{d^2Y}{dy^2} + (n+1)\,y\frac{dY}{dy} + (-\lambda^{(2)}y - y^2 + \mu y^3)\,Y = 0. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Die beiden Gleichungen sind von der Form

$$t^2\frac{d^2F}{dt^2} + (n+1)\,t\frac{dF}{dt} + (\lambda t - t^2 - \mu t^3)\,F = 0, \tag{42}$$

und zwar muß man für die erste Gleichung (41) den Parameter λ in (42) so bestimmen, daß $F(t)$ endlich und stetig für $t \geqq 0$ wird, und für die zweite Gleichung (41) so, daß dasselbe für $t \leqq 0$ gilt.

Benutzt man die Laplacesche Transformation

$$F(t) = \int e^{tz} f(z)\,dz, \tag{43}$$

so erhält man für $f(z)$ die Differentialgleichung

$$\mu f''(z) + (z^2-1)\,f'(z) - [(n-1)\,z + \lambda]\,f(z) = 0. \tag{44}$$

μ ist ein kleiner Parameter von der Ordnung der elektrischen Feldstärke. Wir suchen nun für λ, $F(t)$, $f(z)$ Entwicklungen nach Potenzen von μ

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \lambda_0 + \mu\lambda_1 + \mu^2\lambda_2 + \cdots, \\ F(t) &= F_0 + \mu F_1 + \mu^2 F_2 + \cdots, \\ f(z) &= f_0 + \mu f_1 + \mu^2 f_2 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Die Reihe für $f(z)$ ist jedenfalls divergent, aber als asymptotische Entwicklung brauchbar. Für $f_0(z)$ erhält man den Ausdruck

$$f_0(z) = (z-1)^{\frac{n-1+\lambda_0}{2}}\cdot(z+1)^{\frac{n-1-\lambda_0}{2}}, \tag{46}$$

und für $f_1(z)$ die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dz}\frac{f_1(z)}{f_0(z)} = \frac{\lambda_1}{z^2-1} - \frac{f_0''(z)}{(z^2-1)\,f_0(z)}. \tag{47}$$

Nun folgt aus Schrödingers Untersuchung der Differentialgleichung (17), daß $f_0(z)$ eine rationale Funktion sein muß, damit $F_0(t)$

eine ganze Transzendente wird; und zwar muß für die erste Gleichung (41) λ_0 den Wert

$$\lambda_0^{(1)} = n - 1 + 2p_1 \qquad (p_1 = 1, 2 \ldots), \tag{48a}$$

und für die zweite Gleichung (41) den Wert

$$\lambda_0^{(2)} = -n + 1 - 2p_2 \qquad (p_2 = 1, 2 \ldots) \tag{48b}$$

haben. Eine analoge Überlegung zeigt, daß auch $f_1(z)$ rational sein muß. Das ist aber nur dann möglich, wenn das Residuum der rechten Seite von (47) für $z = \pm 1$ verschwindet. Eine leichte Rechnung zeigt, daß dies für

$$\lambda_1 = \tfrac{1}{8}(3\lambda_0^2 - n^2 + 1) \tag{49}$$

eintritt. Begnügen wir uns mit der ersten Näherung, so können wir also schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \lambda^{(1)} &= n - 1 + 2p_1 + \frac{\mu}{8}[3(n - 1 + 2p_1)^2 - n^2 + 1], \\ \lambda^{(2)} &= -n + 1 - 2p_2 + \frac{\mu}{8}[3(-n + 1 - 2p_2)^2 - n^2 + 1]. \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Berechnet man aus (50) und (40) den Wert von α, so erhält man

$$-\alpha = \frac{1}{(n - 1 + p_1 + p_2)^2} - 3\varepsilon(p_1 - p_2)(n - 1 + p_1 + p_2) \tag{51}$$

in Übereinstimmung mit der Epsteinschen Formel.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität, 5. Juni 1926.

Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls.

Von **F. Lütgemeier** in Gelsenkirchen i. W.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1926.)

Die Energie eines Moleküls mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten wird als Funktion der Quantenzahlen dargestellt.

Während in der Theorie der Bandenspektren bisher nur zweiatomige Moleküle, d. h. Moleküle mit zwei gleichen Hauptträgheitsmomenten, behandelt sind, ist in der folgenden Arbeit die Quantelung des Moleküls mit drei verschiedenen Hauptträgheitsmomenten ohne Berücksichtigung der Deformation durch Zentrifugalkräfte auf Grund der alten Quantenregeln durchgeführt. Heute würde man besser von den Heisenbergschen oder Schrödingerschen Formeln ausgehen. Da aber die neue Mechanik in allen bisherigen Fällen, von halben Quantenzahlen abgesehen, keine grundsätzliche Änderung brachte, ist zu erwarten, daß die Hauptergebnisse dieser Arbeit durch die Anwendung der neuen Vorschriften nicht beeinflußt werden. In einer späteren Arbeit soll das Problem nach Schrödinger behandelt werden.

Ein drei- oder mehratomiges Molekül kann man sich in erster Näherung als einen starren Körper mit drei verschiedenen Hauptträgheitsmomenten vorstellen, wenn man von Schwingungen der Atome gegeneinander absieht. Will man die Modellvorstellung verfeinern, so muß man noch die Deformation durch die Zentrifugalkraft berücksichtigen.

Die Hauptträgheitsmomente eines als starr vorausgesetzten Moleküls seien A, B und C, und zwar sei

$$A \geqq B \geqq C. \tag{1}$$

Die für die Rechnung bequemeren reziproken Werte seien a, b und c.

Dann lauten die beiden ersten Integrale der Bewegungsgleichungen:

$$D_a^2 + D_b^2 + D_c^2 = D^2, \tag{2}$$

$$a D_a^2 + b D_b^2 + c D_c^2 = 2 W. \tag{3}$$

Dabei ist W die Energie, D der Impuls; D_a, D_b und D_c sind die Komponenten des Impulses, bezogen auf die Hauptträgheitsachsen.

Die Bewegung verläuft so, daß die Spitze des Impulsvektors die Schnittkurve des Ellipsoids (3) mit der Kugel (2) durchläuft.

Die Schnittkurve umschließt die c-Achse, wenn

$$2W - bD^2 > 0 \quad \text{(Fall I)}. \tag{4a}$$

Sie umschließt die a-Achse, wenn

$$2W - bD^2 < 0 \quad \text{(Fall II)}. \tag{4b}$$

Ist

$$2W - bD^2 = 0 \quad \text{(Grenzfall)}, \tag{4c}$$

so besteht die Schnittkurve aus zwei Kreisen. Aus (2), (3) und (4c) ergeben sich für den halben Winkel zwischen diesen Kreisen folgende Beziehungen:

$$\sin\delta = \sqrt{\frac{b-a}{c-a}} = q, \quad \cos\delta = \sqrt{\frac{c-b}{c-a}} = q' = \sqrt{1-q^2}. \tag{5a,b}$$

Nach Born[1]) sind die Eulerschen Winkel φ, ψ, ϑ Separationsvariablen. Als Polarachse wählt man am besten die Achse des kleinsten

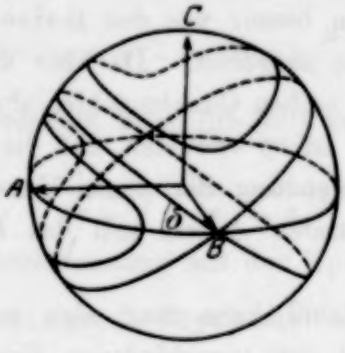


Fig. 1.

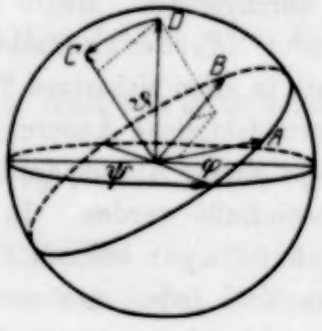


Fig. 2.

Trägheitsmomentes, die c-Achse, weil sie auch im Falle des gestreckten Moleküls noch definiert ist (siehe Fig. 2). Die zu den Eulerschen Winkeln kanonisch konjugierten Impulse sind:

$$p_\varphi = D \cdot \cos\vartheta, \quad p_\psi = D, \quad p_\vartheta = 0.$$

Die Quantenbedingungen lauten demnach:

$$\oint p_\psi \, d\psi = 2\pi D = m \cdot h, \tag{6a}$$

$$\oint p_\varphi \, d\varphi = D \oint \cos\vartheta \, d\varphi = m_0 \cdot h. \tag{6b}$$

Die Quantenbedingungen lassen sich geometrisch deuten. Es ist

$$\frac{m_0}{m} = \frac{D^2 \oint \cos\vartheta \, d\varphi}{2\pi D^2};$$

[1]) Born, Atommechanik, S. 130. Dort weitere Literaturangaben.

$D^2 \oint \cos\vartheta \, d\varphi$ ist der Flächeninhalt eines Stückes der Impulskugel (2), und zwar im Falle I (4a) des Stückes zwischen dem Äquator und der Schnittkurve der Impulskugel (2) mit dem Ellipsoid (3), im Falle II des kleineren von der Schnittkurve eingeschlossenen Stückes, im Grenzfalle (4c) des den Äquator enthaltenden Kreiszweiecks (siehe Fig. 1).

$\frac{m_0}{m}$ ist also das Verhältnis dieses Stückes zur halben Oberfläche der Impulskugel. Für dieses Verhältniss gelten folgende Beziehungen:

$$\left(\frac{m_0}{m}\right)_{\text{Grenzfall}} = \frac{2\delta}{\pi} = \frac{2 \cdot \arcsin q}{\pi} = g, \tag{7a}$$

$$\left(\frac{m_0}{m}\right)_{\text{Fall I}} > g, \tag{7b}$$

$$\left(\frac{m_0}{m}\right)_{\text{Fall II}} < g. \tag{7c}$$

Für das H_2O-Molekül zeigt die folgende Tabelle die Abhängigkeit der Größen δ, q und g von dem Winkel $\alpha = \sphericalangle HOH$ (H, O und H sind die Orte der Atomkerne). Dabei ist angenommen, daß die beiden H-Atome gleiche Abstände von dem O-Atom haben.

α	δ	q	g
2^0	1′	0,0003	$1/5400$
10	23′	0,007	$1/235$
20	1 35′	0,028	$1/58$
40	6 44′	0,117	$1/13{,}5$
60	17 10′	0,296	$1/4{,}8$
82 28′	45	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$1/2$
93 22′	90	1	$1/1$

Um die Quantenbedingung (6b) auszuwerten, ist $\cos\vartheta$ als Funktion von φ darzustellen. Aus der Fig. 2 entnimmt man die Beziehungen:

$$D_c = D\cos\vartheta,$$
$$D_a = D\sin\vartheta\sin\varphi,$$
$$D_b = D\sin\vartheta\cos\varphi.$$

Durch Einsetzen in (3) erhält man:

$$W = \tfrac{1}{2} D^2 [\sin^2\vartheta\,(a\sin^2\varphi + b\cos^2\varphi) + c\cos^2\vartheta]$$
$$= \tfrac{1}{2} D^2 [< c - (a\sin^2\varphi + b\cos^2\varphi) > \cos^2\vartheta + (a\sin^2\varphi + b\cos^2\varphi)].$$

$$\cos\vartheta = \sqrt{\frac{\frac{2W}{D^2} - (a\sin^2\varphi + b\cos^2\varphi)}{c - (a\sin^2\varphi + b\cos^2\varphi)}}.$$

Die Quantenbedingung (6 b) nimmt dann die Form an:

$$m_0 . h = D . \oint \sqrt{\frac{\frac{2W}{D^2} - (a \sin^2 \varphi + b \cos^2 \varphi)}{c - (a \sin^2 \varphi + b \cos^2 \varphi)}}\, d\varphi \text{ [1]}.$$

Dieses Integral ist umzukehren, so daß sich W als Funktion der Quantenzahl m_0 und der in D enthaltenen Quantenzahl m und der Konstanten des Moleküls a, b, c darstellt. Setzt man zur Abkürzung:

$$\frac{2W}{D^2} = x, \tag{8}$$

und berücksichtigt man (6 a), so erhält man:

$$\frac{m_0}{m} = \frac{1}{2\pi} \cdot \oint \sqrt{\frac{x - (a \sin^2 \varphi + b \cos^2 \varphi)}{c - (a \sin^2 \varphi + b \cos^2 \varphi)}}\, d\varphi = \frac{F(x)}{2\pi}. \tag{9}$$

Im Falle I umläuft die c-Achse die Impulsachse, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. φ läuft also von 0 bis 2π. Zur Berechnung von $F(x)$ führt man als neue Variable ein:

$$z = a \sin^2 \varphi + b \cos^2 \varphi,$$

$$d\varphi = -\frac{dz}{2\sqrt{(z-a)(b-z)}}.$$

Dann ist

$$\left.\begin{aligned} F(x) &= -\frac{1}{2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{\sqrt{x-z}\, dz}{\sqrt{(z-a)(b-z)(c-z)}} \\ &= 2 \int_{z=a}^{b} \frac{\sqrt{x-z}\, dz}{\sqrt{(z-a)(b-z)(c-z)}} = \frac{m_0}{m} \cdot 2\pi. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die gegenseitige Lage der Punkte a, b, c und x ergibt sich aus (8), (4 a) und (1), (2) und (3):

$$x = \frac{2W}{D^2} = b \cdot \frac{2W}{b D^2} > b,$$

$$= c \cdot \frac{2W}{c D^2} \leqq c.$$

Also ist im Falle I:

$$0 < a \leqq b < x \leqq c. \tag{11}$$

Das letzte Gleichheitszeichen steht, wie aus (2) und (3) folgt, wenn die Bewegung die stabile Rotation um die c-Achse, die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes ist.

[1]) Born, a. a. O., S. 132.

$F(x)$ läßt sich durch eine Taylorentwicklung an der Stelle $x = c$ näherungsweise berechnen. Die Entwicklung ist möglich, weil der Integrationsweg unabhängig von x ist.

$$F(x) = F(c) + (x-c)\,.\,F'(c) + \frac{(x-c)^2}{2!}F''(c) + \cdots$$

Die Koeffizienten der Reihe sind bestimmte Integrale, die sich exakt auswerten lassen.

$$F(c) = 2\int_a^b \frac{dz}{\sqrt{(z-a)(b-z)}} = 2\pi,$$

$$F'(c) = \int_a^b \frac{dz}{(c-z)\sqrt{(z-a)(b-z)}} = \frac{\pi}{\sqrt{p}},$$

$$F''(c) = -\frac{1}{2}\int_a^b \frac{dz}{(c-z)^2\sqrt{(z-a)(b-z)}} = -\frac{\pi}{4}\cdot\frac{s}{\sqrt{p^3}},$$

$$F'''(c) = \frac{3}{4}\int_a^b \frac{dz}{(c-z)^3\sqrt{(z-a)(b-z)}} = \frac{3\pi}{32}\cdot\frac{3s^2-4p}{\sqrt{p^5}},$$

$$F^{(IV)}(c) = -\frac{15}{8}\int_a^b \frac{dz}{(c-z)^4\sqrt{(z-a)(b-z)}} = -\frac{15\pi}{128}\cdot\frac{s\,.\,(5s^2-12p)}{\sqrt{p^7}}.$$

Dabei ist, wenn man noch Gleichung (5a) berücksichtigt:

$$\sqrt{p} = \sqrt{(c-a)(c-b)} = (c-a)\sqrt{\frac{c-b}{c-a}}$$

$$= (c-a)\sqrt{1-\frac{b-a}{c-a}} = (c-a)\sqrt{1-q^2},$$

$$s = (c-a) + (c-b) = (c-a)\left(1+\frac{c-b}{c-a}\right) = (c-a)(2-q^2).$$

Setzt man noch zur Abkürzung:

$$\frac{c-x}{2\sqrt{p}} = u, \quad \frac{2\sqrt{p}}{s} = r = \frac{\sqrt{1-q^2}}{1-\frac{q^2}{2}},$$

so erhält man aus (10) folgende Gleichung:

$$\frac{m^0}{m} = 1 - u - u^2\cdot\frac{1}{2r} - u^3\frac{3-r^2}{4r^2} - u^4\cdot\frac{5}{16}\cdot\frac{5-3r^2}{r^3} - \cdots \quad (12)$$

Daraus ergibt sich durch sukzessive Näherung unter Benutzung der Abkürzung

$$m - m_0 = m_1 \tag{13}$$

für u folgende Gleichung:

$$u = \frac{m_1}{m} - \left(\frac{m_1}{m}\right)^2 \cdot \frac{1}{2r} - \left(\frac{m_1}{m}\right)^3 \cdot \frac{1-r^2}{4r^2} - \left(\frac{m_1}{m}\right)^4 \frac{5(1-r^2)}{16r^3} - \cdots,$$

oder, wenn man nach Gleichung (8) wieder W einsetzt:

$$\left.\begin{aligned} W_I = \frac{D^2}{2} \cdot \Big\{ c - 2\left(\frac{m_1}{m}\right)\sqrt{p} + \left(\frac{m_1}{m}\right)^2 \frac{\sqrt{p}}{r} + \left(\frac{m_1}{m}\right)^3 \cdot \frac{\sqrt{p}}{2} \cdot \frac{1-r^2}{r^2} \\ + \left(\frac{m_1}{m}\right)^4 \cdot \frac{5\sqrt{p}}{8} \cdot \frac{1-r^2}{r^3} + \cdots \Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Entwickelt man die Koeffizienten nach q, so erhält man daraus:

$$\begin{aligned} W_I = \frac{D^2}{2} \Big\{ c + (c-a) \Big[-2\frac{m_1}{m}\left(1 - \frac{q^2}{2} - \frac{q^4}{8} - \frac{q^6}{16} - \cdots\right) \\ + \left(\frac{m_1}{m}\right)^2 \left(1 - \frac{q^2}{2}\right) + \left(\frac{m_1}{m}\right)^3 \left(\frac{q^4}{8} + \frac{q^6}{16} + \cdots\right) \\ + \frac{5}{4}\left(\frac{m_1}{m}\right)^4 \left(\frac{q^4}{8} + \frac{q^6}{16} + \cdots\right) + \cdots \Big] \Big\} \\ = \frac{D^2}{2} \Big\{ a + (c-a) \Big[\left(1 - \frac{m_1}{m}\right)^2 + \left(2\frac{m_1}{m} - \left(\frac{m_1}{m}\right)^2\right) \cdot \frac{q^2}{2} \\ + \left(2\frac{m_1}{m} + \left(\frac{m_1}{m}\right)^3 + \frac{5}{4}\left(\frac{m_1}{m}\right)^4 + \cdots\right)\left(\frac{q^4}{8} + \frac{q^6}{16} + \cdots\right) \Big] \Big\}, \end{aligned}$$

Führt man an Stelle von m_1 wieder die Quantenzahl m_0 ein, und ersetzt man D nach Gleichung (6a) durch $\frac{m \cdot h}{2\pi}$, so erhält man:

$$\begin{aligned} W_I = \frac{h^2}{8\pi^2} \Big\{ m^2 a + m_0^2 (c-a) + \frac{1}{2}(m^2 - m_0^2)(c-a)q \\ + m^2 \left(\frac{17}{32} - \frac{5}{4}\frac{m_0}{m} + \frac{21}{16}\left(\frac{m_0}{m}\right)^2 - \frac{3}{4}\left(\frac{m_0}{m}\right)^3 \right. \\ \left. + \frac{5}{32}\left(\frac{m_0}{m}\right)^4 + \cdots\right)(c-a)\left(q^4 + \frac{q^6}{2} + \cdots\right) \Big\}. \end{aligned}$$

Ordnet man noch nach den Quantenzahlen, und benutzt man, daß

$$(c-a)q^2 = (c-a)\frac{b-a}{c-a} = b - a$$

ist, so bekommt man schließlich die Formel:

$$\left.\begin{aligned} W_I = \frac{h^2}{8\pi^2}\Big\{ & m^2\left[\frac{a+b}{2} + \frac{17}{32}(b-a)\left(q^2 + \frac{q^4}{2} + \cdots\right)\right] \\ & + m_0^2\left[c - \frac{a+b}{2} + \frac{21}{16}(b-a)\left(q^2 + \frac{q^4}{2} + \cdots\right)\right] \\ & - \left(\frac{5}{4}\, m\, m_0 + \frac{3}{4}\,\frac{m_0^3}{m} - \frac{5}{32}\,\frac{m_0^4}{m^3} + \cdots\right)(b-a)\left(q^2 + \frac{q^4}{2} + \cdots\right)\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Diese Formel ist gültig, solange die Bedingung (7 b):

$$m < m_0 g^{-1},$$

erfüllt ist. Dazu gehört der Fall der stabilen Rotation um die c-Achse. Die Formel dafür erhält man aus (15), wenn man $m_0 = m$ setzt:

$$W_I = \frac{h^2}{8\pi^2} \cdot m^2 \cdot c. \quad (16)$$

Sind die beiden größten Hauptträgheitsmomente des Moleküls gleich, ist $a = b$, also $q = 0$, so nimmt (15) folgende Form an:

$$W_I = \frac{h^2}{8\pi^2}\{m^2 . a + m_0^2 (c - a)\}. \quad (17)$$

Formel (15) geht also in die Schwarzschildsche Formel[1]) für Moleküle mit zwei gleichen Hauptträgheitsmomenten über.

Ist q klein, so kann man (15) folgende Form geben:

$$W_I = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{m^2\,\frac{a+b}{2} + m_0^2\left(c - \frac{a+b}{2}\right)\right\}. \quad (18)$$

Weitere Folgerungen sollen aus den Formeln erst gezogen werden, wenn die entsprechenden Rechnungen für den Fall II durchgeführt sind.

Für diese Rechnungen ist das Integral (9) wieder die Ausgangsformel.

Die gegenseitige Lage der Punkte a, b, c und x hat sich gegenüber dem Falle I verschoben, da jetzt wegen (4 c) folgende Ungleichung besteht:

$$x = \frac{2W}{D^2} = b \cdot \frac{2W}{bD^2} < b.$$

Ebenso wie im Falle I gilt:

$$x = \frac{2W}{D^2} = a \cdot \frac{2W}{aD^2} \geqq a.$$

Also ist im Falle II:

$$0 < a \leqq x < b \leqq c. \quad (19)$$

[1]) Schwarzschild, Zur Quantentheorie, Berl. Akademieber. 1916, S. 548.

Die c-Achse umläuft jetzt nicht mehr die Impulsachse, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. φ läuft also nicht mehr von 0 bis 2π, sondern schwankt zwischen zwei Extremalwerten hin und her. Diese sind zwei

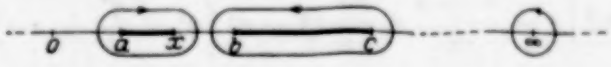


Fig. 3.

der Nullstellen der Wurzel unter dem Integralzeichen in der Gleichung (9). Die Wurzel verschwindet, wenn

$$\sin\varphi = \sqrt{\frac{x-b}{a-b}}.$$

Da $\cos\vartheta$ reell ist, muß der Radikand der Wurzel in (9) positiv sein. Weil $c > b > a$ ist, ist der Nenner stets positiv. Aus (19) folgt, daß der Zähler positiv ist, wenn

$$\varphi_1 < \varphi < \pi - \varphi_1$$

ist, wobei φ_1 die im ersten Quadranten liegende Nullstelle ist. Das Integral ist also zu erstrecken von φ_1 über $\frac{\pi}{2}$, $\pi - \varphi_1$, $\frac{\pi}{2}$ zurück zu φ_1.

Zur Berechnung benutzt man wieder die Substitution:

$$z = a\sin^2\varphi + b\cos^2\varphi.$$

Dann erhält man an Stelle von (10):

$$F(x) = -\frac{1}{2}\oint \frac{\sqrt{x-z}\,dz}{\sqrt{(z-a)(b-z)(c-z)}} = 2\int_a^x \frac{\sqrt{x-z}\,dz}{\sqrt{(z-a)(b-z)(c-z)}}.$$

Dieses Integral darf man nicht unter dem Integralzeichen nach x differenzieren, weil der Integrationsweg von x abhängt. Man kommt aber mit funktionentheoretischen Hilfsmitteln zum Ziel. $F(x)$ ist ein elliptisches Integral, das auf der zweiblättrigen Riemannschen Fläche der Wurzel

$$\sqrt{\frac{x-z}{(z-a)(b-z)(c-z)}}$$

definiert ist. Man zerschneidet diese Riemannsche Fläche längs der reellen Achse durch die Verzweigungsschnitte von a nach x und von b nach c (siehe Fig. 3). Der Integrationsweg umschließt zunächst die Punkte a und x. Das Integral über diesen Weg ist gleich dem Integral über einen b und c umschließenden Weg, der im umgekehrten Sinne durchlaufen wird, vermehrt um das mit $2\pi i$ multiplizierte Residuum

des unendlich fernen Punktes. Berücksichtigt man die Vorzeichen, so erhält man:

$$F(x) = 2\pi - 2\int_b^c \frac{\sqrt{z-x}\,dz}{\sqrt{(z-a)(z-b)(c-z)}},$$

oder

$$F^*(x) = 2\pi - F(x) = \frac{m-m_0}{m}\cdot 2\pi = 2\pi\cdot\frac{m_1}{m},$$

$$F^*(x) = 2\int_b^c \frac{\sqrt{z-x}\,dz}{\sqrt{(z-a)(z-b)(c-z)}} = 2\pi\frac{m_1}{m}. \qquad (20)$$

Man kann dieses Integral auch ohne Benutzung der komplexen Integration erhalten, wenn man für den Fall II die Eulerschen Winkel und damit auch die Quantenbedingungen anders definiert. Im Falle II umläuft nämlich die a-Achse die Impulsachse, nimmt also die Rolle der c-Achse im Falle I ein. Wählt man sie bei der Definition der Eulerschen Winkel zur Polarachse, und ersetzt man in der (6 b) entsprechenden Quantenbedingung m_0 durch $m - m_0 = m_1$, so kommt man direkt auf das Integral (20).

$F^*(x)$ läßt sich an der Stelle $x = a$ in eine Taylorreihe entwickeln. Differenziert man $F^*(x)$ nach x, so sieht man, daß sämtliche Koeffizienten der Taylorreihe bis auf $F^*(a)$ negativ sind. Da $F(x)$ bis auf das Vorzeichen durch einmalige zyklische Vertauschung der Konstanten a, b, c in $F^*(x)$ übergeht, kann man aus den Koeffizienten der Reihe für $F(x)$ im Falle I die Koeffizienten der neuen Reihe erhalten.

Setzt man zur Abkürzung:

$$p^* = (c-a)(b-a) = (c-a)\,q^2,$$
$$s^* = c-a+c-b = (c-a)(1+q^2),$$
$$\frac{2\sqrt{p^*}}{s^*} = r^* = \frac{2q}{1+q^2},$$
$$\frac{(x-a)}{2\sqrt{p^*}} = v,$$

so erhält man analog (12) folgende Gleichung:

$$\frac{m_1}{m} = 1 - v - v^2\cdot\frac{1}{2r^*} - v^3\frac{3-r^{*2}}{4r^{*2}} - v^4\frac{25-15r^{*2}}{16r^{*3}} - \cdots$$

Daraus folgt:

$$v = \frac{m_0}{m} - \left(\frac{m_0}{m}\right)^2\frac{1}{2r^*} - \left(\frac{m_0}{m}\right)^3\frac{1-r^{*2}}{4r^{*2}} - \left(\frac{m_0}{m}\right)^4\frac{5(1-r^{*2})}{16r^{*3}} - \cdots,$$

und daraus:

$$W_{II} = \frac{D^2}{2}\left\{a + 2\left(\frac{m_0}{m}\right)\sqrt{p^*} - \left(\frac{m_0}{m}\right)^2 \frac{\sqrt{p^*}}{r^*} - \left(\frac{m_0}{m}\right)^3 \cdot \frac{\sqrt{p^*}}{2}\,\frac{1-r^{*2}}{r^{*2}} - \left(\frac{m_0}{m}\right)^4 \cdot \frac{5\sqrt{p^*}}{8} \cdot \frac{1-r^{*2}}{r^{*3}} - \cdots\right\}. \tag{21}$$

Entwickelt man die Koeffzienten nach q, so erhält man daraus:

$$W_{II} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{m^2 a + (c-a)\left[2\,m\,m_0\,q - \frac{m_0^2}{2}(1+q^2) - \frac{m_0^3}{m}\,\frac{1-2q^2+q^4}{8q} - \frac{m_0^4}{m^2}\,\frac{5(1-q^2-q^4+q^6)}{64\,q^2} - \cdots\right]\right\}. \tag{22}$$

Diese Formel ist gültig, sobald die Bedingung (7 c):

$$m > m_0 g^{-1}$$

erfüllt ist. Dazu gehört der Fall der stabilen Rotation um die a-Achse. Die Formel dafür erhält man aus (22), wenn man $m_0 = 0$ setzt:

$$W_{II} = \frac{h^2}{8\pi^2} \cdot m^2 \cdot a. \tag{23}$$

Ist q klein, so kann man (22) folgende Form geben:

$$W_{II} = \frac{h^2}{8\pi^2} m^2 \left\{a + (c-a)\,q^2\left[2\,\frac{m_0}{m}\cdot\frac{1}{q} - \frac{1}{2}\left(\frac{m_0}{m}\cdot\frac{1}{q}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{m_0}{m}\cdot\frac{1}{q}\right)^3 - \frac{5}{64}\left(\frac{m_0}{m}\,\frac{1}{q}\right)^4 - \cdots\right]\right\}. \tag{24}$$

Da die Formel nur gilt, sobald $m > m_0 g^{-1}$ ist, besteht folgende Ungleichung:

$$\frac{m_0}{m}\cdot\frac{1}{q} < \frac{g}{q} = \frac{2}{\pi}\left(1 + \frac{q^2}{6} + \cdots\right) = 0{,}639\left(1 + \frac{q^2}{6} + \cdots\right).$$

Die Formel (22) konvergiert also in ihrem Gültigkeitsbereich für kleines q gut, trotzdem q im Nenner steht.

Das Ergebnis der bisherigen Betrachtung sind die unter der Bedingung (7 b) geltenden Formeln (15), (16), (17) und (18), und die unter der Bedingung (7 c) geltenden Formeln (22), (23) und (24). Aus ihnen sollen zunächst Folgerungen gezogen werden für den Fall, daß $q < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ist.

Ist q sehr klein, so ist c sehr groß gegenüber a und b. Große Werte von m_0 würden deshalb zur Folge haben, daß die Energie auf die drei Freiheitsgrade sehr ungleichmäßig verteilt ist, was unwahrscheinlich ist.

Ist $q = 0$, so muß also $m_0 = 0$ sein, d. h. es gilt die Rotatorformel (23).

Ist q sehr klein, so ist neben $m_0 = 0$ höchstens $m_0 = 1$ möglich. Für diesen Wert gilt die Formel (15) in der vereinfachten Gestalt (18). Formel (18) ist aber mit der Schwarzschildschen Formel (17), bis auf die etwas andere Bedeutung der Konstanten, vollkommen identisch, so daß man experimentell nicht entscheiden kann, ob ein zweiatomiges oder ein nur sehr wenig geknicktes dreiatomiges Molekül vorliegt.

Ist q größer (etwa $q = 0{,}05$), so sind neben $m_0 = 0$ auch $m_0 = 1, 2, \ldots$ möglich. Neben der Rotatorformel (23) gilt die Formel (18), solange $m < m_0 g^{-1}$ ist (für $q = 0{,}05$, solange $m < 31\, m_0$ ist). Ist das nicht mehr der Fall, so tritt die Formel (22) in der vereinfachten Gestalt (24) an ihre Stelle.

Ein stärker geknicktes dreiatomiges Molekül (allgemein ein Molekül mit verschieden großen Hauptträgheitsmomenten) wird sich also experimentell von einem zweiatomigen unterscheiden lassen, da neben der (23) entsprechenden Bande noch mehrere Banden möglich sind, für deren Anfang und Ende verschiedene Formeln gelten.

Einer der besprochenen Fälle wird bei dreiatomigen Molekülen, z. B. beim Wasserdampf, vorliegen. Die Formeln lassen sich aber auch auf den Fall anwenden, daß $q > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ist. Das ist der Fall bei mehr oder weniger ringförmigen Molekülen.

Da bei solchen Molekülen alle drei Hauptträgheitsmomente von derselben Größenordnung sind, ist m_0 nicht mehr an kleine Werte gebunden, sondern kann alle Werte von 0 bis m annehmen, was zur Folge hat, daß eine viel größere Mannigfaltigkeit herrschen wird. Man kann $m_1 = m - m_0$ als neue Quantenzahl einführen.

Da $q \sim 1$ ist, entwickelt man besser nach der Größe

$$q^* = \cos\vartheta = \sqrt{1 - q^2}.$$

Unter Benutzung von m_1 und q^* erhält man für den Fall II aus (21):

$$\left.\begin{aligned} W_{II} = \frac{h^2}{8\pi^2}\Bigg\{ & m^2\left[\frac{b+c}{2} - \frac{17}{32}(c-b)\left(q^{*2} + \frac{q^{*4}}{2} + \cdots\right)\right] \\ & - m_1^2\left[\frac{b+c}{2} - a + \frac{21}{16}(c-b)\left(q^{*2} + \frac{q^{*4}}{2} + \cdots\right)\right] \\ & + \left(\frac{5}{4}\, m\, m_1 + \frac{3}{4}\,\frac{m_1^3}{m} - \frac{5}{32}\,\frac{m_1^4}{m^2} + \cdots\right)(c-b)\left(q^{*2} + \frac{q^{*4}}{2} + \cdots\right)\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Für $q = 1$, $q^* = 0$, $b = c$ wird daraus:

$$W_{II} = \frac{h^2}{8\pi^2}\{m^2 c - m_1^2 (c - a)\}. \tag{26}$$

Für $q \sim 1$, $q^* \sim 0$ genügt die vereinfachte Formel:

$$W_{II} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{m^2 \frac{b+c}{2} - m_1^2\left[\frac{b+c}{2} - a\right]\right\}. \tag{27}$$

Diese Formeln gelten, solange:

$$m > m_0 \cdot g^{-1}, \quad m < m_1 (1-g)^{-1}.$$

Für den Fall I geht man von (14) aus und erhält:

$$\left.\begin{aligned} W_I = \frac{h^2}{8\pi^2}\Big\{m^2 c - (c-a)\Big[2\,m\,m_1\,q^* - \frac{m_1^2}{2}(1+q^{*2}) \\ - \frac{m_1^3}{m}\frac{1-2\,q^{*2}+q^{*4}}{8\,q^*} - \frac{m_1^4}{m^2}\frac{5\,(1-q^{*2}-q^{*4}+q^{*6})}{64\,q^{*2}} - \ldots\Big]\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Für kleines q^* wird daraus:

$$\left.\begin{aligned} W_I = \frac{h^2}{8\pi^2} m^2 \Big\{c - (c-a)\cdot q^{*2}\Big[2\,\frac{m_1}{m}\cdot\frac{1}{q^*} - \frac{1}{2}\Big(\frac{m_1}{m}\cdot\frac{1}{q^*}\Big)^2 \\ - \frac{1}{8}\Big(\frac{m_1}{m}\cdot\frac{1}{q^*}\Big)^3 - \frac{5}{64}\Big(\frac{m_1}{m}\cdot\frac{1}{q^*}\Big)^4 - \ldots\Big]\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Die beiden letzten Formeln gelten, solange

$$m < m_0\, g^{-1}, \quad m > m_1 (1-g)^{-1}$$

ist.

Ist q^* gleich Null, so gilt Formel (26). Im Gegensatz zum Falle $q = 0$ kann jetzt m_1 alle Werte von 0 bis m annehmen.

Ist q^* größer (etwa $q^* = 0{,}05$), so gilt die Formel (27), aber nur, solange $m < m_1 (1-g)^{-1}$ ist. Ist das nicht mehr der Fall, so tritt die Formel (28) in ihrer vereinfachten Gestalt (29) an ihre Stelle.

Während die hier entwickelten Formeln für Moleküle mit zwei nahezu gleichen Hauptträgheitsmomenten, wie aus den oben durchgeführten Betrachtungen folgt, gut konvergieren, ist das nicht mehr der Fall, sobald $q \sim q^* \sim \frac{1}{\sqrt{2}}$ ist. Solange

$$m_1 (1-g)^{-1} < m < m_0\, g^{-1}$$

ist, gilt Formel (15) oder (28); sobald

$$m_1 (1-g)^{-1} > m > m_0\, g^{-1}$$

ist, gilt Formel (22) oder (25). Alle vier Formeln konvergieren für $q = q^* = \frac{1}{\sqrt{2}}$ nicht gut, so daß man noch höhere Glieder berück-

sichtigen müßte, wenn man genaue Ergebnisse haben wollte. Die Formeln zeigen, daß das Spektrum für solche Moleküle besonders kompliziert sein wird. In dem Maße wie q oder q^* kleiner wird, wird die Konvergenz besser.

Zusammenfassung.

Auf Grund der alten Quantenregeln wird ohne Berücksichtigung der Schwingungen der Atome gegeneinander und der Deformation durch Zentrifugalkräfte die Quantelung des mehratomigen Moleküls mit drei verschiedenen Hauptträgheitsmomenten durchgeführt.

Sind zwei Hauptträgheitsmomente nahezu gleich, so ist zu unterscheiden, ob das dritte Hauptträgheitsmoment das kleinste oder größte ist. Für beide Fälle erhält man verschiedene Formeln. Diese gehen für den Fall, daß zwei Hauptträgheitsmomente gleich sind, in die Schwarzschildsche Formel für Moleküle mit zwei gleichen Hauptträgheitsmomenten über.

Sind nicht zwei Hauptträgheitsmomente nahezu gleich, so gilt für die Anfangswerte der Quantenzahl die erste, für die folgenden die zweite Formel.

Der Verfasser ist Herrn Prof. A. Kratzer für die Anregung zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Über die Röntgenniveaus der Elemente Cu (29) bis La (57).

Von **D. Coster** und **F. P. Mulder** in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Juni 1926.)

Es werden die Resultate neuer Messungen von Absorptionskanten und Emissionslinien im *L*-Gebiet der Elemente Rb (37) bis Cd (48) mitgeteilt. Diese Messungen setzen uns in den Stand, die Niveauwerte dieser Elemente mit größerer Genauigkeit, als früher möglich war, zu bestimmen. Die momentan zuverlässigsten Niveauwerte der Elemente Cu (29) bis La (57) werden tabelliert und mit deren Hilfe die Niveaukurven gezeichnet. Diese zeigen dieselben typischen Erscheinungen, wie sie schon früher von Bohr und Coster angegeben und besonders für die seltenen Erden näher untersucht worden sind. Es wird weiter versucht, einen näheren Anschluß der optischen Daten an die Röntgendaten zu gewinnen.

In einer Arbeit in dieser Zeitschrift haben Bohr und Coster[1]) gezeigt, daß die Moseleykurven der Röntgenniveaus $\left(\sqrt{\frac{\nu}{R}}\right.$ in Abhängigkeit von der Kernladungszahl) an bestimmten Stellen des periodischen Systems eigentümliche Knicke aufweisen. Diese Knicke wurden in Zusammenhang gebracht mit der Ausbreitung einer inneren Elektronengruppe im Atom, so wie man diese nach Bohr in der Umgebung der Eisengruppe, der Palladiumgruppe, der Gruppe der seltenen Erden und der Platingruppe erwarten darf. Zur Zeit, als die obenerwähnte Arbeit geschrieben wurde, reichte aber die Meßgenauigkeit der vorhandenen experimentellen Röntgendaten nicht aus, um über den Verlauf der Kurven in allen Einzelheiten zu entscheiden. Am ehesten konnte man bestimmte Aussagen in dem Gebiete der seltenen Erden machen; hier war jedoch ein Teil der benötigten Niveauwerte durch Interpolation ermittelt worden. Spätere ausführliche Messungen in diesem Gebiete von Coster, Nishina und Werner[2]) und Nishina[3]) brachten aber eine direkte Bestätigung der anfangs zitierten Arbeit, da aus ihnen hervorging, daß die gemessenen Niveauwerte innerhalb der Fehlergrenzen mit den von Bohr und Coster interpolierten übereinstimmten.

Es schien uns nunmehr erwünscht, mit Hilfe neuer Messungen zu zeigen, inwieweit die Schlüsse von Bohr und Coster sich auch in anderen

---

[1]) N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.
[2]) D. Coster, Y. Nishina und S. Werner, ebenda **18**, 207, 1923.
[3]) Y. Nishina, Phil. Mag. **49**, 521, 1925.

Gebieten des periodischen Systems bewahrheiten. Wir haben gemeint, dafür zuerst die Umgebung der Palladiumgruppe wählen zu müssen, weil gerade für dieses Gebiet vor kurzer Zeit die reelle Existenz der Knicke angezweifelt wurde [1]).

Wie schon früher erwähnt wurde, war es zu diesem Zwecke erwünscht, die L-Absorptionskanten der bezüglichen Elemente zu messen [2]), weshalb wir diese Arbeit vorgenommen haben. Ein Vakuumspektrograph des bekannten Siegbahnschen Typus mit Gips als analysierendem Kristall wurde dazu benutzt. Die Metallröntgenröhre wurde mittels einer Diffusionspumpe evakuiert. Die 50 periodische Wechselspannung wurde mittels eines technischen Transformators mit primär eingeschaltetem Regulierwiderstand auf die benötigte Hochspannung transformiert; ein besonderer Gleichrichter wurde in dem Hochspannungskreis nicht verwendet. Als Referenzlinien gebrauchten wir fast immer die von Siegbahn und Dolejšek [3]) mit großer Genauigkeit gemessenen K-Linien.

Wenn man zu leichteren Elementen übergeht, wird es immer schwieriger, die Absorptionskanten zu bekommen, wie aus folgenden elementaren Betrachtungen hervorgeht. Bekanntlich ist die Absorption für Röntgenstrahlen proportional mit $\lambda^3 N^4$, wo λ die Wellenlänge der absorbierten Strahlen, N die Ordnungszahl des absorbierenden Elementes bedeutet [4]). Andererseits ist nach dem Moseleyschen Gesetz die Wellenlänge der charakteristischen Strahlung in erster Annäherung umgekehrt proportional mit N^2. Die Absorption eines Elements für seine eigene charakteristische Strahlung nimmt also beim Fortschreiten nach niedrigeren Ordnungszahlen als $1/N^2$ zu. Für die Aufnahme der entsprechenden Absorptionskanten muß man deshalb immer dünnere Absorptionsschichten verwenden. Es entsteht dabei die praktische Schwierigkeit, solche dünnen Schichten genügend homogen zu machen, nnd gerade dies war die größte Schwierigkeit, der wir bei unseren Versuchen begegnet sind. In den

---

[1]) B. Walter, ZS. f. Phys. **30**, 357, 1924; vgl. dazu D. Coster, ebenda **31**, 898, 1925.

[2]) D. Coster, l. c. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat A. B. Leide (Dissertation Lund 1925) versucht, die Frage mit Hilfe seiner Messungen in der K-Serie zu lösen. Wie Herr Leide uns aber brieflich mitteilte, haben sich in seine Tabellen einige Rechenfehler geschlichen. Diese machen seine Schlüsse in bezug auf die „Knicke" wohl sehr unsicher. Messungen in der K-Serie sind für diesen Zweck überhaupt wenig geeignet, weil man dann mit kleinen Differenzen sehr großer Zahlen zu operieren hat.

[3]) M. Siegbahn und V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

[4]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921; K. A. Wingård, ZS. f. Phys. **8**, 365, 1922; H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

meisten Fällen haben wir noch die besten Resultate bekommen, wenn wir sehr dünnes Seidenpapier kurze Zeit mit der wässerigen Lösung der Substanz tränkten und das Papier dann schnell trockneten, damit sich keine zu großen Kriställchen im Papier bilden konnten. Im allgemeinen waren jedoch verschiedene Versuche nötig, bevor wir befriedigende Aufnahmen erhielten.

Die untersuchten Elemente wurden in den folgenden Verbindungen benutzt:

$RbNO_3$; $Sr(NO_3)_2$; $Y_2(SO_4)_3\,8\,H_2O$; $ZrCl_4$; K_2NbF_7;
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\,.\,4\,H_2O$; Ru (met.); Rh_2Cl_2 und Na_3RhCl_6;
Ag der photographischen Platte; $3\,CdSO_4\,.\,8\,H_2O$.

Für eine gute Aufnahme dieser überhaupt sehr schwachen Kanten war es wesentlich, die Betriebsspannung der Röntgenröhre unterhalb der doppelten kritischen Spannung zu halten, damit die schwachen Kontraste der Kanten nicht ganz von einem Spektrum zweiter Ordnung überdeckt wurden.

Bekanntlich ist die weicheste Kante L_{III} noch die intensivste, L_{II} ist merklich schwächer, während L_I außerordentlich schwach ist. Für die Kanten L_{III} und L_{II} ist es uns schließlich gelungen, so gute Aufnahmen zu erhalten, daß wir diese Kanten im Komparator ausmessen konnten. Die Meßgenauigkeit betrug etwa 0,03 mm auf der Platte, dem entsprechen in diesem Gebiet etwa 2 X-E. Die Lage der L_I-Kante hingegen war nur mit einem aufgelegten Millimeterstab abzuschätzen; die Genauigkeit kann hier mit nicht mehr als 0,1 bis 0,2 mm angesetzt werden. Dies entspricht einem Fehler von 10 X-E. bei Rb und 5 X-E. bei Cd. Es wurde in der früher[1]) angegebenen Weise für die Spaltbreite korrigiert. Wo eine Feinstruktur der Kante zu bemerken war (im allgemeinen nur bei L_{III}), wurde aus später zu erwähnenden Gründen immer die weicheste Schwärzungsdiskontinuität gemessen und in die folgenden Tabellen eingetragen. Von diesen Kanten (Tabellen 1 und 2) sind die Silberkanten schon bei einer früheren Gelegenheit ausgemessen worden[2]), die hier gegebenen Werte sind wahrscheinlich etwas genauer.

Mit Hilfe dieser Kanten und der schon früher[2]) bestimmten L-Linien konnten, unter Benutzung des bekannten Niveauschemas[3]), die verschiedenen Niveauwerte berechnet und das Diagramm der Niveaukurven gezeichnet werden. In der früheren Arbeit[2]) machte die richtige

[1]) D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.
[2]) Derselbe, Phil. Mag. **43**, 1070, 1922.
[3]) Derselbe, ZS. f. Phys. **6**, 185, 1921; N. Bohr und D. Coster, ebenda **12**, 342, 1923.

Identifizierung der Linien große Mühe, da die Linien teilweise sehr schwach sind und einander an mehreren Stellen des periodischen Systems überkreuzen. Überdies treten auf jeder Platte Linien auf, welche Verunreinigungen des Präparats zuzuschreiben und oft schwer mit Sicherheit zu identifizieren sind. Das Diagramm der Niveaukurven (Fig. 1) liefert

Tabelle 1. Wellenlängen in X-Einheiten.

	L_{I}	L_{II}	L_{III}
37 Rb	5985,4	—	6841,3
38 Sr	5571,3	6162,1	6362,0
39 Y	5221,6	5737,3	5944,4
40 Zr	4857,4	5365,9	5561,0
41 Nb	4571,7	—	5212,1
42 Mo	4289,7	4712,0	4904,2
44 Ru	—	4164,8	4357,7
45 Rh	3620,8	3931,5	4118,4
47 Ag	3244,8	3506,2	3693,0
48 Cd	3070,9	3321,8	3495,3

Tabelle 2. ν/R

	L_{I}	L_{II}	L_{III}
37 Rb	152,25	—	133,20
38 Sr	163,57	147,88	143,24
39 Y	174,52	158,84	153,30
40 Zr	187,60	169,83	163,87
41 Nb	199,33	—	174,84
42 Mo	212,43	193,39	185,81
44 Ru	—	218,80	209,12
45 Rh	251,68	231,79	221,27
47 Ag	280,85	259,91	246,76
48 Cd	296,75	274,33	260,71

nun ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, die Identifizierung der Linien mit großer Sicherheit vorzunehmen. Es stellte sich dabei heraus, daß bei der früheren Gelegenheit die richtige Auswahl getroffen war. An einigen Linien, die überhaupt sehr schwach sind und welche früher entweder gar nicht oder mit nicht ganz befriedigender Meßgenauigkeit ausgemessen waren, wurden neue Messungen angestellt.

Die neugefundenen Werte dieser Linien sind in die Tabelle 3 eingetragen worden. Ein Vergleich der in diese Tabelle eingetragenen Werte mit denjenigen der schon früher zitierten Arbeit[1]) ergibt, daß, insoweit die Linien früher schon gemessen sind, die Übereinstimmung im allgemeinen sehr befriedigend ist.

[1]) D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070, 1922.

Tabelle 3.

	l		η		β_1		β_2	
	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt
37 Rb							6768,5	6769,9
38 Sr							6357,4	6349,9
39 Y			7030,2	—	6203,1	6198,4	5973,3	5967,8
40 Zr							5617,8	5618,2
41 Nb							5296,4	5295,9
42 Mo							5004,0	5000,2
44 Ru	5486,4	—						
45 Rh							4244,7	4241,3
47 Ag								
48 Cd								
50 Sn								
51 Sb								

Tabelle 4.

	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}
29 Cu	—	70,1	68,7	8,7		5,5
30 Zn	—	76,8	75,1	9,8		6,5
33 As	—	100,0	97,4	14,9		10,4
34 Se	—	108,4	105,4	16,7		11,8
35 Br	—	117,7	114,3	18,9		13,6
37 Rb	152,3	137,6	133,2	24,1	18,2	17,6
38 Sr	163,6	147,9	143,2	26,7	21,0	20,2
39 Y	174,5	158,8	153,3	29,2	22,8	22,0
40 Zr	187,6	169,8	163,9	31,8	26,3	25,4
41 Nb	199,3	181,7	174,8	34,8	28,4	27,3
42 Mo	212,4	193,4	185,8	37,3	31,6	30,3
44 Ru	—	218,8	209,1	43,0	—	—
45 Rh	251,7	231,8	221,3	46,3	38,8	37,0
47 Ag	280,9	259,9	246,8	52,8	44,8	42,6
48 Cd	296,8	274,3	260,7	56,9	48,7	46,2
50 Sn	329,4	306,3	289,5	65,3	56,2	53,1
51 Sb	346,1	323,6	304,7	69,8	60,0	56,4
52 Te	364,1	340,3	320,1	74,5	64,4	60,5
53 J	382,6	357,6	336,0	79,2	69,1	64,8
55 Cs	421,8	394,9	369,3	89,8	79,3	74,4
56 Ba	441,9	414,3	386,7	95,4	84,6	79,0
57 La	462,9	434,2	404,4	100,7	90,0	84,0

Es konnten jetzt die Niveauwerte für die Elemente Cu (29) bis La (57) endgültig berechnet werden. Dabei wurden, außer den in den obigen Tabellen 2 bis 3 eingetragenen Daten, die folgenden Messungen berücksichtigt:

L-Kanten Sn (50) bis La (57):

G. Lindsay, C. R. **175**, 150, 1922; D. Coster, Y. Nishina,

Wellenlängen in X-Einheiten.

β_4		β_6		γ_3		$\gamma_{2,3}$	
neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt
6800,0	6802,8	6967,2	6967,5			6035,1	6028,2
6391,0	6385,5	6507,3	6503,0			5636,6	5629,4
6006,9	6001,9	6084,9	—			5269,5	—
5650,9	5652,7	5691,9	5693,5			4940,0	4941,2
5329,9	5331,4	5346,4	5346,1			4646,0	4639,0
5040,3	5035,8			4830,6	4819,0	4368,9	4361,3
4280,2	4277,8	4332,8	4230,1			3681,5	3677,0
		3798,6	3799,4			3299,8	3299,7
		3605,6	3607,3			3129,7	3131,6
						2830,1	2827,3
						2695,3	2688,9

Niveauwerte (ν/R).

M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	O_I	$O_{II,III}$
0,2		—	—		—	—	—	—
0,6		—	—		—	—	—	—
3,0		—	0,2		—	—	—	—
3,8		—	0,2		—	—	—	—
5,2		—	0,2		—	—	—	—
8,4		2,4	1,3		—	—	—	—
10,2		3,2	1,9		—	—	—	—
11,7		3,5	1,6		—	—	—	—
13,4		3,8	3,1		0,3		—	—
15,4	15,3	4,4	3,2		0,4		—	—
17,1	16,9	4,7	3,8		0,1		—	—
21,0	20,7	5,6	—		0,3		—	—
23,0	22,6	6,0	4,2		0,2		—	—
27,4	27,0	6,9	4,7		0,4		—	—
30,4	29,9	8,1	5,6		0,7		—	—
36,5	35,9	10,2	7,4		2,0		0,2	0,6
39,8	39,1	11,5	8,0		3,0		0,8	0,1
43,3	42,4	12,7	8,9		3,4		—	0,5
46,8	45,9	14,0	9,4		4,1		—	0,7
54,6	53,6	17,1	13,6	12,6	5,8		1,9	1,7
58,8	57,6	18,8	14,9	14,0	6,9		3,1	2,0
62,9	61,7	20,5	16,5	15,4	7,8		3,0	2,3

S. Werner, ZS. f. Phys. **18**, 207, 1923; D. Coster; ebenda **25**, 83, 1924; Y. Nishina, Phil. Mag. **49**, 521, 1925.

L-Linien Cu (29) bis La (57):

D. Coster, Phil. Mag. **43**, 1070, 1922 und **44**, 546, 1922; Y. Nishina, ebenda **49**, 521, 1925; R. Thoraeus, ebenda **1**, 312, 1926.

Tabelle 5. Wurzel

	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}
29 Cu . .	—	8,37	8,29	2,95	2,35	
30 Zn . .	—	8,76	8,67	3,13	2,54	
33 As . .	—	10,00	9,87	3,86	3,22	
34 Se . .	—	10,41	10,27	4,08	3,43	
35 Br . .	—	10,85	10,69	4,36	3,69	
37 Rb . .	12,34	11,72	11,54	4,91	4,27	4,20
38 Sr . .	12,79	12,16	11,97	5,17	4,58	4,50
39 Y . .	13,21	12,60	12,38	5,41	4,78	4,69
40 Zr . .	13,70	13,03	12,80	5,64	5,13	5,04
41 Nb . .	14,12	13,48	13,22	5,90	5,33	5,22
42 Mo . .	14,58	13,91	13,63	6,11	5,63	5,50
44 Ru . .	—	14,79	14,46	6,56	—	—
45 Rh . .	15,86	15,23	14,88	6,80	6,23	6,08
47 Ag . .	16,76	16,12	15,71	7,26	6,69	6,53
48 Cd . .	17,23	16,56	16,15	7,54	6,98	6,79
50 Sn . .	18,15	17,50	17,02	8,08	7,50	7,29
51 Sb . .	18,61	17,99	17,46	8,36	7,74	7,51
52 Te . .	19,08	18,45	17,89	8,63	8,02	7,78
53 J . .	19,56	18,91	18,33	8,90	8,31	8,05
55 Cs . .	20,54	19,87	19,22	9,47	8,90	8,62
56 Ba . .	21,02	20,36	19,66	9,77	9,20	8,89
57 La . .	21,51	20,84	20,11	10,03	9,49	9,17

K-Kanten Cu (29) bis Br (35):

A. B. Leide, Dissertation Lund 1925.

K-Linien Cu (29) bis Br (35):

M. Siegbahn und V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922;
A. B. Leide, l. c.

Die erhaltenen Werte sind in die Tabelle 4 eingetragen. Was nun die Genauigkeit dieser Niveauwerte betrifft, so wird diese durch zwei verschiedene Umstände beeinträchtigt. Erstens hat man die Fehler zu berücksichtigen, welche ihre Ursache in Meßfehlern der Linien und der Kanten haben. Oben wurde schon einiges über die Genauigkeit der von uns neu gemessenen Kanten gesagt. Für die anderen benutzten Meßresultate kann auf die oben zitierte Literatur verwiesen werden.

Wenn man alle diese Fehler in Rechnung bringt, so findet man, daß, was die Elemente Rb (37) bis La (57) betrifft, die mit Hilfe der L_{III} (oder L_{II}) berechneten Niveaus (L_{II}, L_{III}, M_{I}, M_{IV}, M_{V}, N_{I}, $N_{\mathrm{IV,V}}$, O_{I}) einen maximalen Meßfehler erhalten, welcher von etwa 0,1 Einheiten in ν/R für Rb bis zu 0,3 Einheiten für Cd wächst. Die mit Hilfe der L_{I} berechneten Niveaus (M_{II}, M_{III}, N_{II}, N_{III}, $O_{\mathrm{II,III}}$) sind weit ungenauer. Hier ist der größte Meßfehler etwa 0,3 Einheiten für Rb und 0,6 im Falle des Cd. Die Niveauwerte der Elemente, für die keine Messung der

der Niveauwerte ($\sqrt{\nu/R}$).

M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	O_I	$O_{II, III}$
	0,46	—		—	—		—	—
	0,77	—		—	—		—	—
	1,73	—		0,48	—		—	—
	1,95	—		0,41	—		—	—
	2,29	—		0,44	—		—	—
	2,90	1,55		1,12	—		—	—
	3,19	1,78		1,38	—		—	—
	3,42	1,88		1,26	—		—	—
	3,66	1,94		1,77	0,55		—	—
3,93	3,91	2,10		1,79	0,63		—	—
4,14	4,11	2,18		1,96	0,31		—	—
4,58	4,55	2,36		—	0,56		—	—
4,79	4,75	2,45		2,04	0,47		—	—
5,23	5,19	2,63		2,16	0,60		—	—
5,51	5,47	2,84		2,36	0,82		—	—
6,04	5,99	3,19		2,72	1,40		0,45	0,78
6,31	6,26	3,39		2,82	1,72		0,89	0,32
6,58	6,51	3,56		2,98	1,84		—	0,71
6,84	6,78	3,74		3,07	2,02		—	0,84
7,39	7,32	4,14	3,68	3,55	2,41		1,38	1,30
7,67	7,59	4,34	3,86	3,74	2,63		1,75	1,43
7,93	7,86	4,53	4,06	3,92	2,79		1,72	1,52

L-Kanten vorliegt [Cu (29) bis Br (35)], sind im allgemeinen auch ein wenig ungenauer, da die Daten hier mit Hilfe der *K*-Absorptionsgrenzen berechnet wurden. Diese *K*-Grenze hat in diesem Gebiete schon eine ziemlich kleine Wellenlänge, in der ein Fehler von 1 X-E., den man wenigstens anzusetzen hat, bereits ziemlich viel ausmacht (etwa 1 Einheit in ν/R).

Außerdem gibt es nun aber noch eine zweite, weniger übersichtliche Ursache, welche die Zuverlässigkeit der Resultate beeinträchtigt. Wenn man die Energieniveaus verschiedener Elemente miteinander zu vergleichen wünscht, so hat man diese Elemente in identischen Zuständen zu betrachten. Es liegt auf der Hand, dafür den Zustand des freien, ungebundenen und ungestörten Atoms zu nehmen. Nun werden aber die Absorptionskanten in der Regel mit chemischen Verbindungen des bezüglichen Elementes aufgenommen. Bekanntlich wird die Lage einer Absorptionskante von dem chemischen und physikalischen Zustande des Elementes sehr merkbar beeinflußt. Dieser Einfluß hängt von der Art der chemischen Verbindung ab und kann für verschiedene Elemente ganz verschieden ausfallen. Falls das Element den elektropositiven Bestandteil einer Verbindung ausmacht, nimmt im allgemeinen die Härte der Kante mit der Wertigkeit zu.

Es kommt noch eine weitere Ursache der Zweideutigkeit hinzu: die Kanten zeigen oft eine sogenannte Feinstruktur, d. h. es ist mehr als eine dicht nebeneinander gelegene Schwärzungsdiskontinuität auf der Platte zu sehen. Nun ist es von vornherein nicht mit Bestimmtheit zu sagen, welche Schwärzungsdiskontinuität der Entfernung eines inneren Elektrons ins Unendliche entspricht. Wir haben gemeint, die zuverlässigsten Werte zu bekommen, indem wir immer die weichsten gemessenen Kanten unseren Rechnungen zugrunde legten[1]). Dementsprechend haben wir dabei für die Elemente Sn (50) bis J (53) die von Coster[2]) als L_{III_a} bezeichnete weiße Linie statt der dort als L_{III} bezeichneten Kante benutzt.

Im allgemeinen glauben wir, daß die obenerwähnte Zweideutigkeit, welche einerseits mit dem Einfluß der chemischen Bindung und andererseits mit dem Auftreten der Feinstruktur zusammenhängt, eine Unsicherheit in der Regel von weniger als 0,5 Einheiten in ν/R mit sich bringt.

In Tabelle 5 sind die Wurzeln der Niveauwerte zusammengestellt. Diese wurden der Fig. 1 zugrunde gelegt. Außerdem sind einige „optische" Daten benutzt, welche in Tabelle 6 angegeben sind.

Tabelle 6.

	Optischer Term	Röntgenterm	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
29 Cu	^2S	N_I	0,57	0,75
30 Zn	^1S	N_I	0,69	0,83
31 Ga	$^2P_1$	N_{II}	0,44	0,66
36 Kr	*)	N_{III}	0,94	0,97
37 Rb	^2S	O_I	0,31	0,56
38 Sr	^1S	O_I	0,47	0,65
47 Ag	^2S	O_I	0,56	0,75
48 Cd	^1S	O_I	0,65	0,81
49 In	$^2P_1$	O_{II}	0,43	0,66
54 Xe	*)	O_{III}	0,85	0,92

*) Aus der Ionisierungsspannung berechnet.

Die Niveaus sind an der rechten Seite der Figur durch die bekannten Quantensymbole n_{k_1, k_2} charakterisiert. Die Niveaus mit denselben Werten für n und k_2 und um Eins verschiedenem k_1 bilden ein sogenanntes Abschirmungsdublett, welches bekanntlich etwa proportional mit der Kernladungszahl wächst. In der Figur sind die bezüglichen Kurven unmittelbar an ihrem nahezu parallelen Verlauf zu erkennen.

[1]) Siehe D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924 und die an dieser Arbeit geübte Kritik von Fräulein K. Chamberlain, Phys. Rev. **26**, 525, 1925.

[2]) l. c.

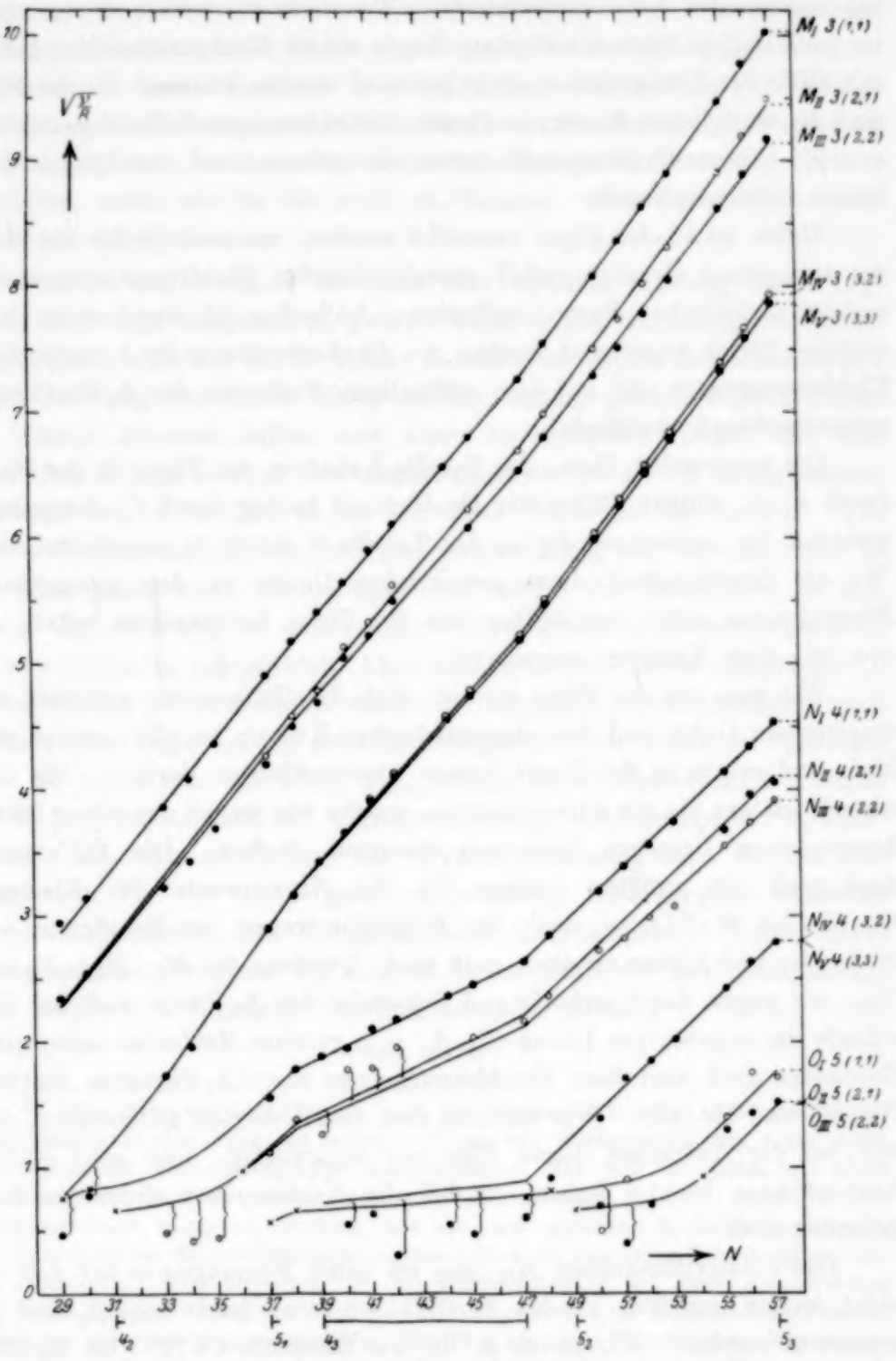

M_I 3(1,1)
M_{II} 3(2,1)
M_{III} 3(2,2)
M_{IV} 3(3,2)
M_V 3(3,3)
N_I 4(1,1)
N_{II} 4(2,1)
N_{III} 4(2,2)
N_{IV} 4(3,2)
N_V 4(3,3)
O_I 5(1,1)
O_{II} 5(2,1)
O_{III} 5(2,2)
$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
N
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57
4_2 5_1 4_3 5_2 5_3

Fig. 1.

Niveaus mit demselben n und k_1 und um Eins verschiedenem k_2 bilden ein sogenanntes Relativitätsdublett. Wo diese Niveaus zum erstenmal im periodischen System auftreten, liegen sie so dicht aneinander, daß sie mit Hilfe der Röntgendaten nicht getrennt werden können. In der Figur sind die bezüglichen Kurven in diesem Gebiet zusammenfallend gezeichnet, erst bei höherer Ordnungszahl treten sie getrennt auf und gehen dann immer mehr auseinander.

Unten ist in der Figur vermerkt worden, wo nach Bohr die durch das angegebene Quantensymbol charakterisierten Elektronen zum erstenmal im periodischen System auftreten. Außerdem ist durch einen horizontalen Strich angedeutet worden, wo die Ausbreitung der vierquantigen Elektronengruppe, die mit dem erstmaligen Auftreten der 4_3-Elektronen zusammenhängt, stattfindet.

Die empirischen Daten der Tabelle 5 sind in der Figur in der Regel durch •, in einigen Fällen der Deutlichkeit halber durch ○ dargestellt, während die „optischen" Daten der Tabelle 6 durch × angedeutet sind. Wo die Zugehörigkeit dieser empirischen Daten zu den gezeichneten Niveaukurven nicht unmittelbar aus der Figur hervorgehen würde, ist dies mit einer Klammer angedeutet.

Wie man aus der Figur ersieht, sind die Differenzen zwischen den empirischen Daten und den eingezeichneten Kurven im allgemeinen sehr klein und zeigen in der Regel keinen systematischen Verlauf. Sie sind überall kleiner als die Abweichungen, welche wir wegen der schon früher besprochenen Ursachen höchstens erwarten dürften. Die Differenzen sind noch am größten erstens für die Niveauwerte der Elemente Cu (29) bis Br (35), wo auch die Meßfehler wegen der Benutzung von K-Kanten und Linien ziemlich groß sind. Zweitens für M_{II}, M_{III}, N_{II} und N_{III}, wo wegen der Unschärfe und Schwäche der L_I-Kante und der Unschärfe der zugehörigen Linien (β_3, β_4, $\gamma_{2,3}$) größere Meßfehler mitspielen. Besonders groß sind hier die Abweichungen für die Elemente Zr (40), Nb (41) und Mo (42). Wir möchten dies dem Umstand zuschreiben, daß wir bei der Aufnahme dieser Elemente hochwertige und sehr stabile Verbindungen benutzt haben, so daß die Kanten hier sicher zu hart gefunden sind.

Das Relativitätsdublett M_{II}–M_{III} ist durch Messungen in der L-Serie nicht weiter aufgelöst als bis Rb (37), wo zum letztenmal β_3 und β_4 gemessen wurden. Wir haben es für die Elemente Cu (29) bis Kr (36) extrapoliert. Weit ungünstiger steht es mit dem Relativitätsdublett N_{II}–N_{III}. Die Energiedifferenz dieser beiden Niveaus entspricht der

Frequenzdifferenz der Linien $L\gamma_3$ und $L\gamma_2$. Diese sind wegen ihrer Breite nicht weiter zu trennen als bis Cs (55). Bei den Elementen niedrigerer Ordnungszahl findet man nur eine breite Linie ($\gamma_{2,3}$). Das unsymmetrische Aussehen dieser Linie zeigt aber, daß auch hier die beiden ungleich starken Komponenten noch immer vorhanden sind. Wir haben gemeint, daß wir noch am besten die experimentellen Resultate berücksichtigten, wenn wir für die weiteren Elemente diese Niveaudifferenz in der Figur extrapolierten.

Daß bei den Niveaus, die einer sehr lockeren Bindung des bezüglichen Elektrons entsprechen, große Abweichungen auftreten, ist selbstverständlich, weil hier die Meßfehler und die oben besprochene Unsicherheit in der Deutung der Kante einen verhältnismäßig großen Einfluß haben. Bei diesen Niveaus helfen nun aber die optischen Daten, die eine wesentlich höhere Genauigkeit beanspruchen können als die Röntgendaten. Die optischen Daten sind in der folgenden Weise benutzt worden. Ein Röntgenterm entspricht der Energie, welche nötig ist, um ein Elektron aus einer bestimmten Untergruppe des Atoms ins Unendliche zu entfernen. In der Regel ist die bezügliche Untergruppe im Röntgenspektrum schon vollständig ausgebildet. Aber auch wenn die Elektronengruppe im Atom, welche mit dem Endniveau einer Röntgenlinie korrespondiert, noch im Entstehen begriffen ist, tritt die bezügliche Linie schon im Spektrum auf. So findet man die Linie $L\beta_2$, welche N_V als Endniveau hat, schon von Zr (40) ab, obwohl die korrespondierende Untergruppe der 4_s-Elektronen nach Sommer[1]) erst bei Pd (46) vollständig ist. Es hat also Sinn, auch für die nicht ganz ausgebildeten Untergruppen dieselben Bezeichnungsweisen der Röntgenniveaus beizubehalten. Unter einem Röntgenniveau verstehen wir auch in diesem Falle die Entfernungsarbeit eines bestimmten Elektrons aus dem normalen Atom[2]).

---

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **37**, 1, 1926.

[2]) Eine Schwierigkeit könnte man bei dieser Auffassung vielleicht in der Komplexstruktur der Spektren sehen. Wenn ein Röntgenterm mit einer nicht abgeschlossenen Elektronengruppe korrespondiert, hat man es nicht mit einer alkaliähnlichen Dublettstruktur, wie man diesen nach Landé sonst in den Röntgenspektren begegnet, sondern, wie aus den optischen Spektren hervorgeht, mit einer höheren Termmultiplizität zu tun. Dies ist aber eine Schwierigkeit, der man ebensowohl dort begegnet, wo die Röntgenniveaus mit ganz ausgebildeten Elektronengruppen korrespondieren. Denn im allgemeinen ist die äußere Elektronengruppe im Atom nicht abgeschlossen. Sie trägt also zum Impulsmoment des ganzen Atoms bei, und dies verursacht eine höhere Multiplizität in den Röntgentermen, die sich überdies von Element zu Element ändert. Die experimentellen Daten zeigen nun aber, daß man, was die Röntgenspektren betrifft, in erster Annäherung

Der Grundterm des Cu-Dublettspektrums (^2S-Term) liefert uns die Entfernungsarbeit des 4_1-Elektrons für Cu. Dieser ^2S-Term kann also infolge obenstehender Betrachtungen als Röntgen-N_{I}-Niveau bezeichnet werden. Dasselbe ist der Fall mit dem Grundterm des Zn-Spektrums (^1S-Term). Wir haben für Zn und Cu das $M_{\text{IV, V}}$-Niveau höher gezeichnet als das N_{I}-Niveau und also angenommen, daß für diese Elemente das 3_s-Elektron stärker gebunden ist als das 4_1-Elektron. Für Zn ist dies sicher richtig, für Cu sind die Bindungsenergie des 3_s- und die des 4_1-Elektrons sicher nicht viel verschieden, weil dieses Element in vielen Verbindungen als typisches zweiwertiges Element auftritt.

Bei Ga (31) ist das am lockersten gebundene Elektron ein 4_2-Elektron; der Grundterm $^2P_1$ ist als N_{II}-Niveau der Röntgenspektren zu betrachten. Die mit dem Elektronenstoßverfahren bestimmte Ionisierungsspannung des Kryptons gibt uns für dieses Element einen Wert für N_{III}. Hier ist die korrespondierende Untergruppe zum erstenmal vollständig.

Beim Rb (37) ist ein 5_1-Elektron als „optisches" Elektron gebunden; beim Sr (38) sind zwei 5_1-Elektronen gebunden. Der Grundterm ^2S des Rb (37) und ^1S des Sr (38) sind also als O_{I}-Niveau zu bezeichnen. Auch Silber hat als optisches Elektron ein 5_1-Elektron, Cd hat deren zwei. Der Grundterm ^2S des Ag (47) und der Grundterm ^1S des Cd (48) sind also auch äquivalent mit dem O_{I}-Niveau. Das O_{I}-Niveau ist nun für die Elemente Rb (37) und Sr (38) einerseits und für Ag (47) und Cd (48) andererseits mit großer Genauigkeit bekannt. Für die dazwischen gelegenen Elemente sind die Spektren in letzter Zeit weitgehend entwirrt worden[1]); genaue Angaben über die absoluten Termgrößen fehlen hier jedoch noch fast ganz. Nur für Ru (44) wird von Sommer[2]) als vermutliche Ionisierungsspannung 7,5 Volt angegeben. Diese soll man als O_{I} deuten, da das Ru-Ion sich vom Ru-Atom durch die Abwesenheit eines 5_1-Elektrons unterscheidet. Im allgemeinen scheint für die ganze Elementenreihe Y (39) bis Ag (47) im normalen Atom das O_{I}-Niveau das niedrigste Niveau zu sein, da für diese Elemente mit Ausnahme des Palladiums das Ion in seinem Grundzustand ein 5_1-Elektron weniger hat

---

mit einer Dublettstruktur rechnen kann, und dies scheint nun in der Regel selbst auch noch der Fall zu sein, wo das Röntgenniveau einer Elektronengruppe, die in Ausbildung begriffen ist, entspricht.

[1]) K. Bechert u. M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **35**, 449, 1926; L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **37**, 1, 1926; W. F. Meggers u. C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 417, 1926.

[2]) L. A. Sommer, l. c.

als das normale Atom. Für Pd muß man nach Bechert und Catalán[1]) sogar annehmen, daß schon im normalen Atom ein 5_1-Elektron ganz fehlt, so daß für dieses Element kein O_{I}-Niveau existiert. Wir haben versucht, obigen Sachverhalt dadurch in der Figur qualitativ richtig wiederzugeben, daß wir für die ganze Elementenreihe Y bis Ag das $N_{\text{IV, V}}$-Niveau, das der Bindungsenergie des 4_3-Elektrons entspricht, höher gezeichnet haben als das O_{I}-Niveau, obwohl die aus Röntgendaten berechneten Punkte etwas tiefer liegen. Der Grundterm des In-Spektrums $^2P_1$ gibt uns noch einen Wert für O_{II}, die Ionisierungsspannung des Xenons gibt uns O_{III}.

Wenn wir jetzt die Kurven in ihrem Verlauf betrachten, so sehen wir, daß in ihnen derselbe typische Charakter zutage tritt, der von Bohr und Coster in der obenerwähnten Arbeit besprochen und besonders in dem Gebiet der seltenen Erden näher untersucht wurde. Für eine eingehende Besprechung sei auf diese Arbeit hingewiesen. Wir möchten hier noch folgendes bemerken.

Die Elementenreihe Y (39) bis Ag (47) entlehnt nach Bohr ihre besondere Stelle im periodischen System daraus, daß bei diesen Elementen die innere vierquantige Elektronengruppe vervollständigt wird. Bei Kr (36) ist die 4-er Schale vorläufig abgeschlossen. Sie besteht hier nach der Stonerschen Einteilung aus zwei 4_1- und sechs 4_2-Elektronen. Bei Rb ist das neu hinzukommende Elektron ein 5_1-Elektron, bei Sr sind schon zwei 5_1-Elektronen gebunden. Bei Y (39) fängt die Ausbreitung der vierquantigen Elektronengruppe an mit dem Hinzukommen eines 4_3-Elektrons. Dieses Elektron wird näher angelagert als die Elektronen der äußeren 5-er Schale, und wegen der damit zusammengehenden größeren Abschirmungswirkung dieses 4_3-Elektrons kann man erwarten, daß die Bindungsenergien der übrigen Elektronen beim Übergang von Sr zu Y weniger stark zunehmen, als man sonst aus einer einfachen Extrapolation dieser Größe für die Elemente unterhalb des Y erwarten möchte. In der Tat treten bei Sr in den Niveaukurven ausgeprägte Knicke auf.

Das erstmalige Auftreten des 4_3-Elektrons im normalen Atom ist weiter noch verantwortlich für das Neuauftreten der Linie $L\beta_2$ ($L_{\text{III}}-N_{\text{V}}$) und der Linie $L\gamma_1$ ($L_{\text{II}}-N_{\text{IV}}$). Aus unseren Aufnahmen können wir jetzt mit Sicherheit schließen, daß diese Linien bei Rb (37) und Sr (38) nicht vorhanden sind. Auch bei Y (39) existiert $L\gamma_1$ sicher nicht, über die $L\beta_3$ kann man hier keine bestimmte Aussage machen, weil sie bei diesem Element mit der sehr breiten Linie $L\beta_3$ zusammenfallen würde.

[1]) K. Bechert und M. A. Catalán, l. c.

Bei Zr (40) sind beide Linien zwar ziemlich schwach zum erstenmal vorhanden, bei Nb (41) sind sie schon merklich stärker, während sie bei Mo (42), insoweit man dies aus einem visuellen Vergleich mit den anderen L-Linien abschätzen kann, schon nahezu ihre normale Intensität zu haben scheinen. Daß diese Linien noch nicht beim Y (39) auftreten, obwohl sich hier schon ein 4_3-Elektron im normalen Atom befindet, braucht uns nicht zu wundern. Das 4_3-Elektron ist hier Valenzelektron und in der untersuchten Verbindung $[Y_2(SO_4)]_3$ wird dies nicht einmal anwesend sein[1]). Über das erstmalige Auftreten der mit dem O_I-Niveau verknüpften Linien $L\beta_7$ und $L\gamma_8$ wird es wohl sehr schwer sein, etwas Genaueres zu erfahren. Diese Linien sind auch da, wo die bezügliche Elektronenschale schon ausgebildet ist, so außerordentlich schwach, daß es wohl hoffnungslos erscheint, die Linien auch da aufzusuchen, wo die bezügliche Untergruppe nur ein oder zwei Elektronen, die überdies Valenzelektronen sind, enthält.

Während die Ausbreitung der 4er Schale stattfindet, zeigen die Kurven wieder einen glatten Verlauf; ihre Neigung gegen die Abszissenachse ist aber geringer als außerhalb dieses Gebietes. Wo die 4er Schale vorläufig abgeschlossen ist, werden die neu hinzukommenden Elektronen wieder außen in fünfquantigen Bahnen angelagert. Die Bindungsenergie eines bestimmten Elektrons nimmt hier beim Übergang nach dem nächsthöheren Element wieder in normaler Weise zu. Dementsprechend zeigen die Niveaukurven wieder eine plötzliche Neigungsänderung. Die experimentellen Daten zeigen unzweideutig, daß dieser Knick beim Ag auftritt. Von besonderem Interesse ist es, den Verlauf der $N_{IV, V}$-Kurve in diesem Gebiet zu betrachten. Während der Ausbildung der 4er Schale ändert sich die Bindungsenergie der 4_3-Elektronen sehr wenig, was sich in dem nahezu horizontalen Verlauf dieser Kurve ausdrückt. Sobald aber die 4_3-Untergruppe vollständig ist und diese sich in das Innere des Atoms hineinzieht, nimmt die Bindungsenergie der 4_3-Elektronen stark zu, wie aus dem jähen Ansteigen derselben Kurve beim Passieren des Ag (47) zu sehen ist.

---

[1]) Daß die Linien beim Zirkon schon deutlich hervortreten, obwohl hier ZrO_2 auf der Antikathode benutzt wurde, könnte eventuell mit einer Reduktion des Zirkonoxyds unter Einwirkung der Kathodenstrahlen zusammenhängen. In der Tat trat im Brennfleck der Antikathode eine Schwarzfärbung des weißen Zirkonoxyds ein. Der Zusammenhang zwischen der Intensität solcher Linien und dem chemischen Zustand des emittierenden Elementes wird Gegenstand einer näheren Untersuchung im hiesigen Institut bilden.

Aus der Analyse der optischen Spektren könnte man vielleicht noch eine Anomalie bei Pd[1]) erwarten. Nach Bechert und Catalán[2]) ist Pd das erste Element, wo die 4er Schale vorläufig wieder abgeschlossen ist. Wenn wir die Elektronenkonfiguration des normalen Rh (45) und des normalen Pd (46) vergleichen[3]), so sehen wir, daß bei Pd zwei 4_3-Elektronen mehr gebunden sind als bei Rh, während bei Pd das 5_1-Elektron im normalen Atom fehlt. Die große Zunahme der Abschirmung wegen Bindung von 4_3-Elektronen wird sich also besonders beim Übergang vom Rh zum Pd bemerkbar machen und wir könnten vielleicht erwarten, daß die Niveauwerte für Pd merklich niedriger liegen, als man aus einer einfachen Interpolation zwischen Rh und Ag erwarten könnte, so daß der Knick in den Niveaukurven eher bei Pd als bei Ag auftreten würde. Es ist natürlich die Frage, inwieweit sich ein solcher Einfluß noch bemerkbar macht, wenn man es nicht mehr mit freien Atomen, sondern wie in den Röntgenmessungen mit festen Substanzen zu tun hat. Sobald wir über die geeigneten Präparate verfügen, werden wir diese Sache näher untersuchen.

Groningen, Natuurk. Lab. der Rijksuniversiteit.

---

[1]) Wegen Mangel guter Präparate fehlen bei uns die Kanten dieses Elementes.
[2]) Bechert und Catalán, l. c.
[3]) L. A. Sommer, l. c. Tabelle 6, S. 21.

Der Einfluß des adsorbierten Gases auf die Größe des photoelektrischen Effektes.

Von **A. Predwoditelew** und **G. Joffe** in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1926.)

Es wurde der Einfluß der Menge des adsorbierten Gases (Luft) auf die Größe des Photostromes in Kokosnußkohle mäßiger Dichte (1,260 g/cm³) untersucht. — Es wurden dabei Kurven mit scharf ausgesprochenem flachem Maximum erhalten. — Des weiteren wurde ein Zusammenhang zwischen diesen Kurven und der Größe $\frac{\partial U}{\partial T}$ festgestellt, wo U die mittlere Energie des Resonators bedeutet. — Die Größe des flachen Maximums wird durch die Größe des Verhältnisses $\frac{M'^2}{M^2}$ bestimmt, wo M' das elektrische Moment des sich in dem absorbierenden Medium befindenden Dipols und M das elektrische Moment des freien Dipols bedeutet.

§ 1. In einer Reihe von Versuchen bemühte sich A. Predwoditelew, für die lebendige Kraft eines auf einer geschlossenen Bahn sich bewegenden Elektrons, für den Fall, daß die Periode des äußeren störenden Wellenzuges der Temperaturstrahlung mit der Periode des Elektronenumlaufes zusammenfällt, den folgenden Ausdruck zu begründen:

$$\frac{mv^2}{2} = n\frac{\pi R c^2 m}{\varrho}. \tag{1}$$

Es bedeuten hier: n eine ganze Zahl, R den Halbmesser der Kreisbahn, c die Lichtgeschwindigkeit und ϱ eine gewisse Funktion, welche von der Verteilungsdichtigkeit der Molekel abhängt.

Es ist möglich, die Gestalt der Funktion ϱ auf Grund folgender Betrachtungen zu bestimmen:

Es ist bekannt, daß die Energie eines freien Hertzschen Dipols, welche von ihm während einer Periode durch eine Kugelfläche mit dem Halbmesser r ausgestrahlt wird, proportional der dritten Potenz der Frequenz und dem Quadrat seines maximalen elektrischen Moments ist, d. h.:

$$E = A\omega^3 M^2.$$

Ein Dipol, welcher sich in einem absorbierenden Medium befindet, wird im allgemeinen sein maximales elektrisches Moment ändern; dies Moment kann größer oder kleiner werden oder ungeändert bleiben, das Verhalten wird von den rein molekularen Aufeinanderwirkungen ab-

hängen. Außerdem wird die Energie, welche von einem solchen Dipol während einer Periode ausgestrahlt wird, folgendermaßen ausgedrückt:

$$E' = A\,\omega^3 M'^2 e^{-qr}.$$

Die Größe q muß man als proportional der Dichtigkeit der Verteilung der absorbierenden Moleküle betrachten, weshalb man die letzte Formel folgendermaßen schreiben kann:

$$E' = A\,\omega^3 M'^2 e^{-kC}.$$

Es wird also ein Dipol in einem absorbierenden Medium, welches eine Kugel vom Halbmesser r erfüllt, als Wärme die Energie zerstreuen:

$$U = E - E' = A\,\omega^3 (M^2 - M'^2 e^{-kC}).$$

Wenn man annimmt, daß die als Wärme zerstreute Energie U (Temperaturstrahlung) die Frequenz des Dipols behält, so kann man den folgenden thermodynamischen Ausdruck anzuwenden versuchen

$$\frac{U}{\omega} = \text{const} = K,$$

woraus

$$\omega^2 = \frac{K}{A\,(M^2 - M'^2 e^{-kC})} \tag{2}$$

wird oder, wenn man Gleichung (1) berücksichtigt:

$$n\frac{b}{\varrho} = \frac{K}{A\,(M^2 - M'^2 e^{-kC})}. \tag{3}$$

Um die Funktion ϱ eindeutig zu bestimmen und die mittlere Energie des Resonators zu erhalten, welch letztere formal durch die Formel von Planck ausgedrückt wird, sind wir gezwungen, die Relation anzunehmen:

$$K = n K_0. \tag{4}$$

Aus der gemeinsamen Lösung der Gleichungen (3) und (4) erhalten wir jetzt:

$$\frac{b}{\varrho} = \frac{K_0}{A\,(M^2 - M'^2 e^{-kC})}$$

oder

$$\frac{b}{\varrho} = \frac{K_0 e^{kC}}{A\,(M^2 e^{kC} - M'^2)},$$

und wenn wir noch die Größe $\frac{M'^2}{M^2}$ mit e^{kC_0} bezeichnen, haben wir endlich:

$$\frac{b}{\varrho} = \frac{K_0 \cdot e^{k(C - C_0)}}{A \cdot [e^{k(C - C_0)} - 1]} = \beta \frac{e^{k(C - C_0)}}{e^{k(C - C_0)} - 1}. \tag{5}$$

Der Ausdruck (5) unterscheidet sich nicht wesentlich von der Funktion ϱ, welche A. Predwoditelew in seinen früheren Arbeiten[1]) benutzt hat, für $C_0 = 0$ hat die Funktion (5) etwa dieselbe Gestalt wie die früher angegebene:

$$\frac{b}{\varrho} = \frac{1}{\mathrm{tg}\, hip.\, kC}. \tag{6}$$

§ 2. Wenn die Größe $k(C - C_0)$ klein ist, so wird die Formel (5) durch Reihenentwicklung der Größe $e^{k(C-C_0)}$ die folgende Gestalt erhalten:

$$\frac{b}{\varrho} = \frac{1 + k(C - C_0)}{k(C - C_0)},$$

woraus

$$\frac{b}{\varrho} = \frac{k(C - C_0)}{1 + k(C - C_0)} = \text{annähernd } k(C - C_0). \tag{7}$$

Für $C_0 = 0$, d. h. bei Annahme der Gleichheit der elektrischen Momente: des maximalen elektrischen Momentes des freien Dipols und des Momentes desselben Dipols, wenn er sich in einem absorbierenden Medium befindet, fand der Ausdruck (7) eine gute Bestätigung in den Arbeiten von A. Predwoditelew, welche das Löschen der Fluoreszenz[2]), die spezifische Wärme des Wasserstoffs[3]) und die photoelektrische Ermüdung[4]) betreffen. Die genauere Formel (6) ist durch Predwoditelew in den Arbeiten „Einfluß der Dichte der absorbierenden Schicht des photoaktiven Stoffes auf die Größe des Photostromes“[5]), „Zur Kinetik der photochemischen Reaktionen“[6]) und „Über die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dichte der absorbierenden Farbschicht“[7]) geprüft worden.

Die Formel (6) ist halb empirisch; die Formel (5) ist gewissermaßen theoretisch begründet. Die oben erwähnten Arbeiten erlauben es nicht zu entscheiden, welche von den beiden Formeln vorzuziehen ist. Zweifellos hat sich nur ergeben, daß die beiden Formeln eine Anwendung bei den Erscheinungen finden, bei welchem der Zustand des Stoffes von großen Verdichtungen zu kleinen übergeht.

---

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.
[2]) Ebenda **32**, 861, 1925.
[3]) Ebenda **34**, 178, 1925.
[4]) Ebenda **35**, 783, 1926.
[5]) Ebenda **29**, 332, 1924.
[6]) Ebenda **32**, 226, 1925.
[7]) Ebenda **35**, 38, 1925.

§ 3. Die Maxwellsche Verteilung, auf den Ausdruck (1) angewendet, ergibt die folgende Relation für die mittlere Energie des Resonators:

$$U = \frac{a}{e^{\frac{a}{aT}} - 1}, \tag{8}$$

wo $a = \frac{\pi R m c^2}{\varrho}$ ist.

Diese Relation ist sowohl auf die inneren als auch auf die äußeren Schichten des Stoffes, im besonderen auf adsorbierte Gasschichten anwendbar.

Beim photoelektrischen Effekt wird die Lichtenergie zwischen das Metall und das adsorbierte Gas verteilt. Der Energiebetrag, welcher von dem Metall absorbiert wird, ist gleich:

$$\Delta E_1 = \Delta E - \frac{\partial U}{\partial T} \cdot \Delta T.$$

Das erste Glied der rechten Seite gibt die gesamte absorbierte Energie an, das zweite drückt die Änderung der mittleren Energie des Resonators des adsorbierten Gases aus. Wenn wir $\Delta E = kE$ setzen, wo k der gemeinsame Absorptionskoeffizient des Lichtes ist, und $\Delta T = \beta E$ annehmen, so erhalten wir:

$$dE_1 = kE\left\{1 - \frac{\partial U}{\partial T} \cdot \frac{\beta}{k}\right\}.$$

Da die Zahl der freien Elektronen proportional der absorbierten Energie ist, so haben wir für den Photostrom den folgenden Ausdruck:

$$J = J_0\left[1 - \frac{\partial U}{\partial T} \cdot \frac{\beta}{k}\right], \tag{9}$$

oder wenn wir entsprechend den Versuchen von A. Predwoditelew und Witt[1]) $\frac{\beta}{k} = 1$ annehmen, was das Bild nicht wesentlich ändert, so erhalten wir:

$$J = J_0\left(1 - \frac{\partial U}{\partial T}\right). \tag{10}$$

Die Formeln (10) und (8) erlauben, die Formel (5) experimentell zu prüfen und zugleich die Behauptung, daß die Frequenz des Resonators in beträchtlichem Maße durch die Struktur des ganzen Stoffes bedingt wird, zu bestätigen.

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 783, 1926.

In der Fig. 1 zeigt die Kurve A, welchen Verlauf des Photostromes $J(C - C_0)$ man entsprechend den Formeln (10) und (5) erwarten muß, wenn man in der letzteren $C_0 > 0$ setzt. Die Kurve B stellt dieselbe Funktion für $C = 0$, die Kurven C und D für $C < 0$ dar.

Eine experimentelle Bestätigung der Kurven der Fig. 1 muß man für solche Stoffe erwarten, welche eine große Adsorptionsfähigkeit aufweisen.

Wir haben zu diesem Zwecke die Kokosnußkohle (von Kahlbaum bezogen) benutzt, welche bei mäßiger Dichte (1,260 g/cm³) eine sehr große Adsorptionsfähigkeit hat, die verhältnismäßig gut untersucht ist. Außerdem war diese Auswahl durch den Umstand bedingt, daß die Kohle fast der einzige feste Stoff ist, welcher die Eigenschaft hat, verschiedene Gase zu adsorbieren (Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Ammoniak, Wasserstoff, Kohlensäure und Wasserdampf). Wenn für die prinzipielle Lösung der Frage nach der Anwendbarkeit der Formel (5) die Natur des Gases keine besondere Bedeutung hat, so kann bei ihrer besonderen Behandlung dieser Umstand nicht umgangen werden.

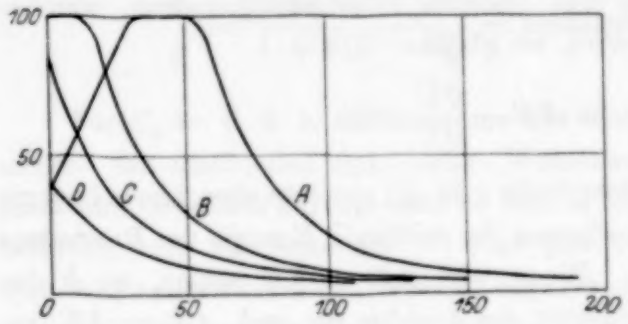


Fig. 1.

§ 4. Die gesamte Anordnung der Apparatur ist in der Fig. 2 dargestellt. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Das Photoelement F, von üblicher Art, wurde mittels der Hähne C und D mit einer Langmuierschen Pumpe verbunden. Man pumpte so lange aus, bis die Stoßionisation im Vakuum praktisch gleich Null war. Dann wurde der Photostrom mit Hilfe des Quadrantenelektrometers E nach der Bronsonmethode gemessen. Die Empfindlichkeit des Elektometers betrug 1540 Skt./Volt bei einem Skalenabstand von 1,5 m.

Dieser Wert des Photostromes entsprach der Menge x des in der Kohle enthaltenen Gases. Der Hahn D wurde abgesperrt und die Akkumulatorenbatterie B_2 wurde mit Hilfe der Stöpselverbindung K durch die Kohle kurzgeschlossen. Die Erwärmung der Kohle durch Joulesche Wärme wurde so lange fortgesetzt, wie der Druck im Gefäß Q nicht merklich anwuchs. Zu diesem Zwecke mußte man in den einzelnen Fällen eine verschiedene Stromstärke anwenden; die verschiedenen Stücke der

Kohle hatten nämlich eine sehr verschiedene Leitfähigkeit. Danach wurde der Hahn C geschlossen, der Druck im Gefäß Q möglichst genau gemessen und der Hahn D wieder geöffnet. Das evakuierte Gefäß Q

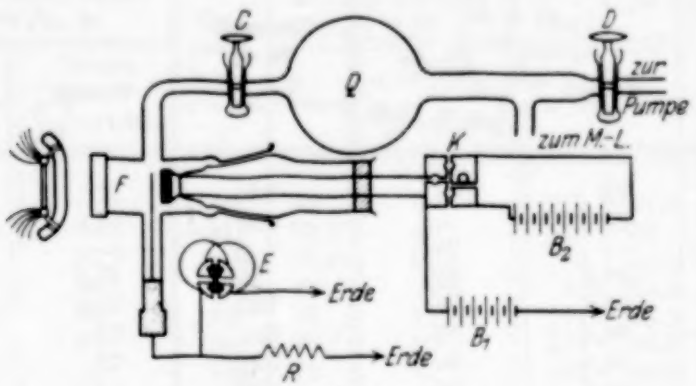


Fig. 2.

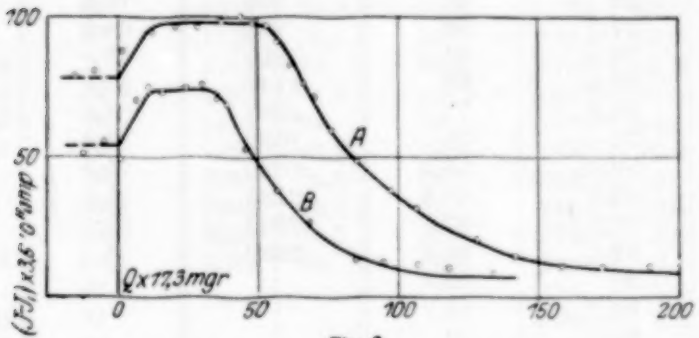


Fig. 3.

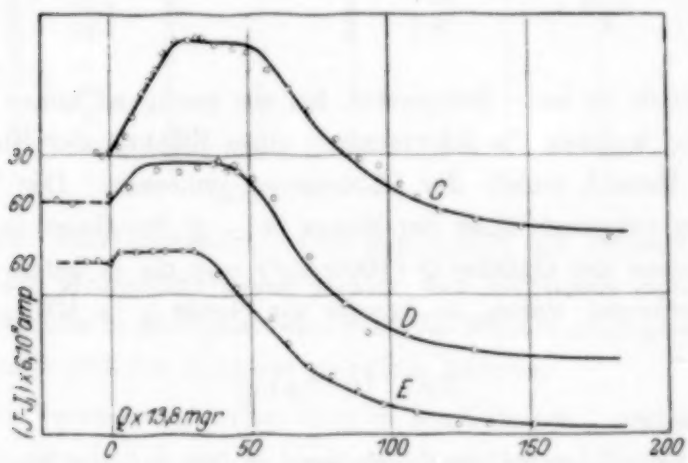


Fig. 4.

wurde mit dem Photoelement F verbunden und der gemeinsame Druck bestimmt. Wenn dabei in das Gefäß Q eine merkliche Gasmenge überströmte, so wurde der Druck in Q von neuem genau gemessen; die

Tabelle 1.

A. Kohlegewicht = 0,8158 g			B. Kohlegewicht = 0,7864 g		
Gasmenge in mg $Q \times 346$	$(J - J_1) \times 3{,}6 \cdot 10^{11}$ $J_1 = 22$		Gasmenge in mg $Q \times 346$	$(J - J_1) \times 3{,}6 \cdot 10^{11}$ $J_1 = 13$	
	Versuch	Theorie $\frac{M'^2}{M^2} = 1{,}0201$		Versuch	Theorie $\frac{M'^2}{M^2} = 1{,}023\,26$
— 300	79	—	— 249	51	—
— 162	80,8	—	— 102	55,6	—
0	—	78	0	—	54,6
35	87,8	82	20	49,6	56
251	94,6	96	137	70,6	66,4
425	96,4	98	221	75	72
565	96,4	98	322	73	74
743	98,6	98	482	74	74
886	100,6	98	603	75,8	74
970	98	98	698	70,6	72
1060	97,2	96	790	68,8	68
1141	91,1	91	919	53	55
1226	82,4	86	1140	37,4	37,4
1327	76,2	77	1367	26,4	25
1411	71	71	1699	13,2	13,5
1530	59,8	58,5	1890	12,2	10,6
1710	48,6	48,6	2135	11,6	8,2
1947	37,6	37,6	2357	10,2	7,1
2131	31,4	31,4	2682	8	7
2560	20	20,4			
2831	14,2	15,2			
3171	10,8	12			
3454	10	11			
3801	10,4	10			
4212	8	8,2			

Operation wurde so lange fortgesetzt, bis ein genügend hohes Vakuum erreicht wurde, welches die Abwesenheit eines Effektes der Stoßionisation verbürgte. Danach wurde der Photostrom gemessen. Der Wert dieses Photostromes entsprach dann der Menge $(x - q)$ des Gases in der Kohle. Da das Volumen des Gefäßes Q (1000 cm^3) und da in jedem Falle auch der Druck bekannt waren, so konnte die Größe q in Milligramm nach der Formel

$$2{,}89 \cdot 10^{-3}\, p \text{ mg}$$

bestimmt werden.

Mit Hilfe solcher aufeinanderfolgenden Operationen konnte man die ganze Gasmenge, welche in der Kohle vom Anfang des Versuches her enthalten war, bestimmen. Wenn schließlich in der Kohle sehr wenig Gas zurückblieb, mußte man die Kohle bis zu einer verhältnismäßig hohen Temperatur (Rotglut) erwärmen. Dabei wurde ein Strom von

Tabelle 2.

C. Kohlegewicht = 0,8963 g			D. Kohlegewicht = 0,8260 g			E. Kohlegewicht = 1,0824 g		
Gasmenge in mg $Q \times 346$	$(J-J_1) \times 6 \cdot 10^{11}$ $J_1 = 30$		Gasmenge in mg $Q \times 346$	$(J-J_1) \times 6 \cdot 10^{11}$ $J_1 = 10$		Gasmenge in mg $Q \times 346$	$(J-J_1) \times 6 \cdot 10^{11}$ $J_1 = 40$	
	Versuch	Theorie $\frac{M'^2}{M^2} = 1{,}0361$		Versuch	Theorie $\frac{M'^2}{M^2} = 1{,}0201$		Versuch	Theorie $\frac{M'^2}{M^2} = 1{,}0116$
− 123	31	—	− 480	64	—	− 218	61,5	—
− 73	29,3	—	− 322	62,3	—	− 129	62	—
0	30,6	31,7	0	65,3	63,5	0	61,5	60,5
72	33	36	173	69	71,5	94	65,8	65,8
142	36,7	40	421	74	77	244	65,8	65,8
212	44	45	607	73,7	77	389	65,8	65,8
286	52	50	782	75	77	493	65,8	65,8
342	56,3	53	932	77	77	632	65,8	65,8
401	60	58	990	77,7	77	749	65,8	65,8
477	66	63	1053	74,3	76,5	974	57,7	59,5
577	70	67,5	1123	76,7	75	1164	52,7	51
698	70,3	70	1153	74	73,5	1423	41,2	37,2
774	71,3	70	1282	71,3	69	1584	32,5	31
828	71,3	70	1456	64	58	1777	24,6	24
955	69,3	70	1794	43,3	38,5	1980	20,9	18,7
1120	68	70	2093	26,6	27	2229	15	14,2
1252	66	69,8	2300	16,3	21	2441	10,6	11
1412	60	63,8	2655	15,3	15	2735	7,8	8
1617	53,3	52,5	3255	10	9,8	3101	3,3	6
1793	46	42,3				3381	3,3	5
2045	36,6	31				3790	3,3	4
2240	28,3	24						
2409	26	20						
2604	19,6	16,4						
2747	14,6	13,8						
2954	9,6	11						
3275	6,3	8						
3676	4	6						
4487	0	3						

5 bis 10 Amp. durchgeschickt. Um den Schliff am Photoelement beim Erwärmen der stromzuführenden Drähte vor möglichen Beschädigungen zu schützen, wurde in das Innere des Schliffes Ricinöl eingegossen, welches die Wärmekapazität des Systems merklich änderte.

§ 5. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In den Fig. 3 und 4 sind sie durch kleine Kreise dargestellt. Die Gasmenge ist in Milligramm angegeben und auf der Abszissenachse aufgetragen.

Es ergab sich, daß man die Gleichung (10) in der oben angeführten Form schlecht anwenden konnte, denn es trat ein merklicher parasitärer

Strom (von konstanter Größe) auf, welchen man bei der Berechnung in Betracht ziehen mußte.

Deswegen mußten wir bei der Bearbeitung unserer Beobachtungsresultate die Formel benutzen:

$$J - J_1 = J_0\left(1 - \frac{\partial U}{\partial T}\right). \tag{11}$$

Die Funktion $(J - J_1)$, in welcher die Größe $\frac{b}{\varrho}$ (sie ist in $\partial U/\partial T$ enthalten) nach der Formel (5) berechnet ist, ist in den Fig. 3 und 4 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt. Dabei blieb die Konstante β der Formel (5) in allen Fällen gleich 0,1.

Die experimentell erhaltenen Punkte fallen mit den theoretischen Kurven befriedigend zusammen. Die im Anschluß an die theoretische Kurve in der Richtung der negativen Abszissen eingetragenen Werte waren zwar immer schwierig, aber doch mit Sicherheit zu beobachten: sie rühren wahrscheinlich von der Gasabgabe von den Wänden des Gefäßes und den metallischen Teilen her, welche man im Photoelement nicht umgehen konnte. Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, als die rotglühende Kohle das ganze System merklich erwärmte. In den Tabellen 1 und 2 sind diese experimentell gefundenen Werte mit dem Minuszeichen aufgeführt.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Natur des Gases auf die oben beschriebenen Erscheinungen werden fortgesetzt.

Moskau, Physikalisches Institut der I. Universität, 18. Mai 1926.

Über den Durchgang von Hochfrequenzstrom durch eine Glimmentladung.

Von **B. Klarfeld** in Moskau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1926.)

Es wird der Widerstand einer Glimmentladung in Argon mittels eines schwachen Hochfrequenzstromes gemessen, welcher dem die Entladung speisenden Gleichstrom überlagert ist. Im Gegensatz zu dergleichen Messungen am elektrischen Lichtbogen hängen die so erhaltenen Werte des Widerstandes von der Frequenz und der Intensität des Meßstromes ab. Bei gleichen übrigen Bedingungen erweist sich der Widerstand einer Glimmentladung, die zwischen flachen Elektroden stattfindet, der mit der leuchtenden Schicht bedeckten Fläche der Kathode umgekehrt proportional.

Zwischen Strom und Spannung wird beim Durchgang des Hochfrequenzstromes durch die Glimmentladung eine Phasenverschiebung von der Größenordnung 20^0 beobachtet.

Die beobachteten Erscheinungen werden durch das Vorhandensein einer Trägheit der Entladung gegenüber Querschnittveränderung der leuchtenden Schicht und durch den zeitlichen Verlauf einer Steigerung sowie einer Verringerung der Ionisation der Entladungsstrecke erklärt.

Einleitung. Wenn der Widerstand eines leitenden Gebildes, das eine konstante eingeprägte elektromotorische Kraft enthält, auf übliche Weise gemessen wird, so erhält man verschiedene Werte, je nachdem ob man bei der Messung reinen Wechselstrom oder Gleichstrom benutzt. Bei Messungen mittels eines reinen Wechselstromes wird die Wirkung der EMK aufgehoben. Wenn dagegen Gleichstrom den Leiter durchfließt, so wird als Potentialunterschied zwischen den Enden dieses Leiters der Wert gefunden:

$$V = IR_w \mp E_0, \tag{1}$$

wo I die Intensität des Gleichstromes, E_0 die im Inneren des Leiters vorhandene EMK (das Zeichen hängt von der Richtung ab) und R_w den Widerstand darstellt, der bei Messung mittels eines Wechselstromes erhalten wird. Wie aus Formel (1) ersichtlich, kann man den Wert der EMK bestimmen, wenn man R_w, V und I kennt.

Auf Grund solcher Überlegungen haben Duddell[1]), später auch andere Forscher, die elektromotorische Gegenkraft des elektrischen Lichtbogens gemessen, wobei sie den Widerstand des Bogens mittels eines schwachen Hochfrequenzstromes bestimmten, welcher dem den Bogen speisenden Gleichstrom überlagert war. Die Frequenz des Wechselstromes wurde so gewählt, daß der Stromwechsel nicht im Stande war, die Betriebsbedin-

[1]) A. Hagenbach in E. Marx Handbuch d. Radiol. IV, 2, S. 103, 1924.

gungen des Lichtbogens und die Temperatur der Elektroden zu verändern. Bei genügend hoher Frequenz (etwa 100000 Per./sec) ist diese Forderung erfüllt, und der Widerstand R_w erwies sich als von der Frequenz des Meßstromes unabhängig.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, ob es möglich ist, die erwähnte Methode zur Bestimmung der elektromotorischen Gegenkraft einer Gasentladung zu benutzen. In diesem Falle wird die elektromotorische Gegenkraft bei genügend kleiner Entfernung zwischen den Elektroden hauptsächlich durch den Kathodenfall hervorgebracht. Es könnte also die Messung des Widerstandes einer Gasentladung mittels Hochfrequenzstromes als Ausgangspunkt zur Bestimmung des Kathodenfalles dienen.

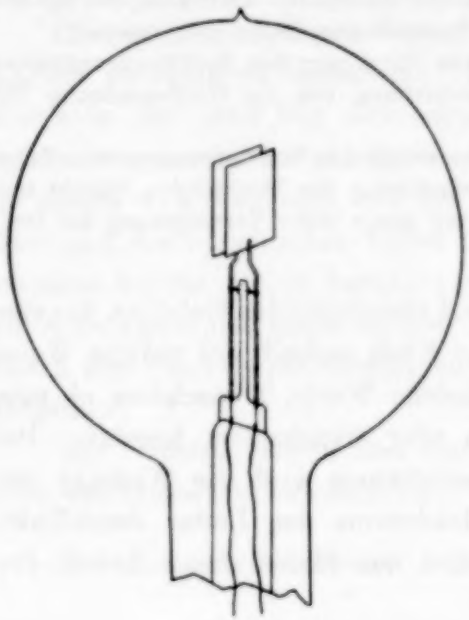


Fig. 1.

Außer den Beobachtungen der Abhängigkeit des Widerstandes einer Gasentladung von der Frequenz und von der Intensität des Meßstromes war es auch interessant, die Abhängigkeit des Widerstandes der Gasentladung von der Intensität des Gleichstromes, der sie speiste, zu untersuchen.

Die Entladungsröhre. Für die Untersuchungen wurde eine Entladungsröhre (Fig. 1) verwendet, welche die Form einer Kugel mit einem Durchmesser von 13 cm hatte, in deren Mittelpunkte sich zwei flache parallele Elektroden aus Molybdänblech befanden. Die gegenseitige Entfernung dieser Elektroden betrug 5 mm, ihre Größe je 30 × 30 mm. Die Entladungsröhre war mit Argon bei einem Drucke von 8 mm Quecksilbersäule gefüllt. Dieser verhältnismäßig hohe Druck bedingte einerseits eine große Stromdichte und anderseits eine kleine Ausdehnung der einzelnen Entladungsteile an der Seite der Kathode. Der dunkle Kathodenraum und die negative Glimmlichtschicht hatten beide zusammengenommen eine Ausdehnung, die weniger als 1 mm betrug. Der übrige Entladungsraum blieb dunkel, mit Ausnahme eines schwachen Leuchtens an der Oberfläche der Anode.

Die Gleichstrom-Kennlinien, die sowohl vor dem Beginn der hier beschriebenen Untersuchungen als auch nach ihrer Beendigung aufgenommen

wurden, sind in Fig. 2. dargestellt. Jeder Punkt dieser Kurven wurde nach dem Verlauf einer Zeitdauer aufgenommen, die genügend für das Erreichen einer konstanten Temperatur der Elektroden war. Zwischen *A* und *B* verläuft die Kurve parallel der Abszissenachse. Die kleine Verringerung der Spannung, die bei weiterer Erhöhung der Stromintensität stattfindet, ist wahrscheinlich als eine Folge der Erwärmung der Kathode zu betrachten, da nach schneller Einstellung irgend eines Stromwertes die Spannungsdifferenz zwischen den Klemmen der Entladungsröhre zu fallen anfängt und erst nach einem gewissen Zeitraum konstant wird. Zu gunsten dieser Vermutung spricht auch das Ergebnis, daß bei Lampen mit Neonfüllung (die keinen Vorschaltwiderstand im Sockel der Lampe enthalten) die Kennlinien meistens steigend verlaufen. Bei Neonfüllung ist die Temperatur der Kathode bedeutend niedriger als bei Argonfüllung, da der Kathodenfall geringer, die normale Stromdichte kleiner und schließlich das Wärmeleitungsvermögen des Neons größer ist.

Die Meßschaltung. Der Widerstand der Entladungsröhre für Hochfrequenzstrom wurde nach einer Substitutionsmethode bestimmt. Die Meßschaltung war in ihren Hauptzügen dieselbe, wie sie von A. Hagenbach und M. Wehrli[1]) gebraucht worden ist. In Fig. 3 ist das Schaltungsschema angegeben. *I* ist ein Röhren-Hochfrequenzgenerator; die Anodenspannung und der Heizstrom wurden dabei Akkumulatorenbatterien entnommen. Dieser Umstand machte das Arbeiten des Generators während langer Zeitintervalle sehr konstant. Der Sekundärkreis *II* war durch die gegenseitige Induktion der Spulen L_1 und L_2 mit dem Primärkreis schwach gekoppelt und bestand aus der Spule L_2, dem veränderlichen Luftkondensator C_2 und dem Thermoelement *F*, dessen EMK mittels des empfindlichen Spiegelgalvanometers *G* gemessen wurde.

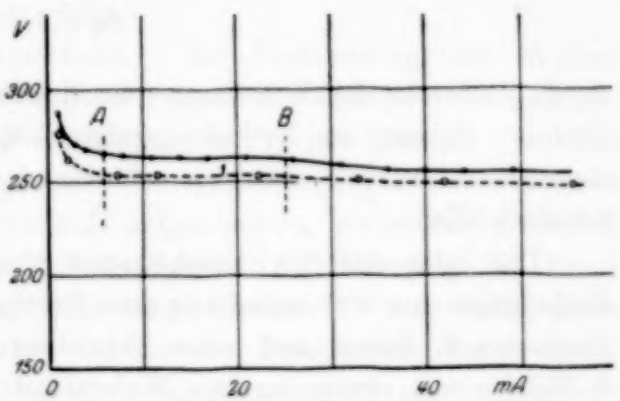


Fig. 2.

Die Entladungsröhre *E* war in diesem Sekundärkreis eingeschaltet und konnte durch Drehung eines Umschalters durch einen kapazitäts-

[1]) A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **20**, 96, 1923.

und induktionsfreien Widerstand R ersetzt werden. Der die Entladungsröhre speisende Gleichstrom wurde einer Gleichstrom-Dynamomaschine entnommen, welche Spannungen bis zu 800 Volt liefern konnte und mit dem Schwingungskreise durch die Drosselspule D einerseits und das Kenotron K andererseits verbunden war.

Die Anwendung des Kenotrons war aus zwei Gründen vorteilhaft. Erstens sperrte das Kenotron die möglicherweise vorhandenen hochfrequenten Schwankungen des Dynamostromes ab, zweitens konnte man

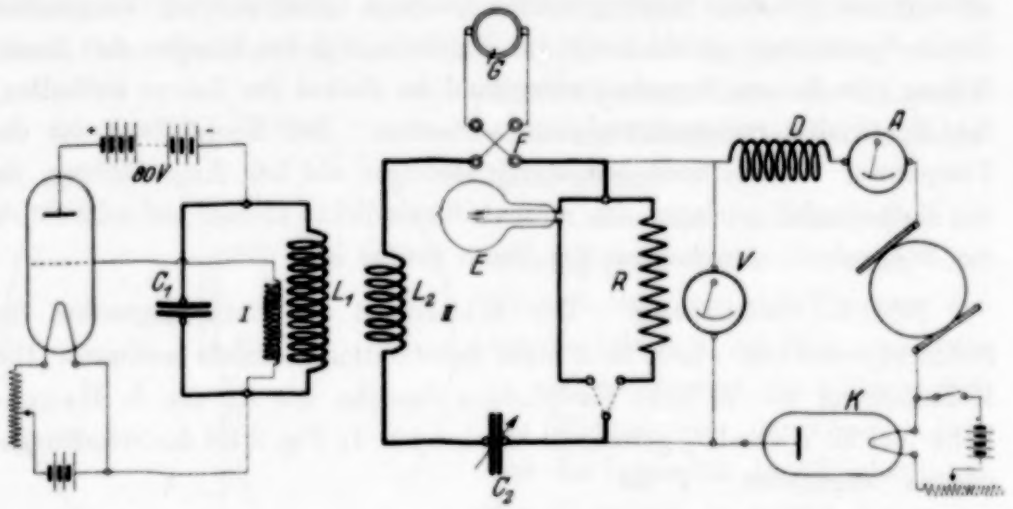


Fig. 3.

durch Variieren des Heizstromes des Kenotrons, von welchem die Intensität des Stromes im Entladungsrohre abhing, diese Intensität in weiten Grenzen verändern, wobei sie während jeder Beobachtungsreihe streng konstant blieb.

Die Intensität des Gleichstromes und der Spannungsabfall in der Entladungsröhre wurden mittels eines Präzisions-Milliamperemeters A von Hartmann & Braun und eines Präzisions-Voltameters V von Siemens & Halske mit einem inneren Widerstand von 250000 Ohm bestimmt. Diese beiden Instrumente waren vor dem Beginn der Untersuchung mittels eines Kompensationsapparats nach Raps geeicht.

Die induktions- und kapazitätsfreien Widerstände wurden aus dünnem (0,025 mm Durchmesser) Manganindraht hergestellt, der geradlinig in mehreren Gängen auf einem Rahmen hin und her gespannt war. Der kleine Durchmesser des Manganindrahtes bewirkte, daß der Skinneffekt unbeachtet bleiben konnte, und die Lage der einzelnen Drahtgänge auf dem Rahmen war so gewählt, daß die Kapazität und die Selbstinduktion des ganzen Widerstandes möglichst herabgesetzt waren. Die Eichung

der Widerstände wurde mittels einer Wheatstoneschen Brücke vorgenommen.

Um festzustellen, inwiefern die so erhaltenen Widerstände kapazitäts- und induktionsfrei waren, wurden folgende Kontrollversuche ausgeführt. Die zu prüfenden Widerstände wurden in den Schwingungskreis eingeschaltet, und es wurde beobachtet, ob sich dabei die Eigenfrequenz des Kreises änderte. Als Resultat dieser Versuche ergab sich, daß bei den in dieser Arbeit benutzten Frequenzen alle oben beschriebenen Widerstände als kapazitäts- und induktionsfrei betrachtet werden konnten.

Die Spulen des Kreises *I* und *II* waren wabenförmig gewickelt. Ihre Selbstinduktionskoeffizienten wurden vor den Versuchen durch Vergleichen mit Präzisionsinduktionsspulen bestimmt. Ebenso wurde der Kondensator C_2 geeicht. Die Frequenz des Wechselstromes wurde durch Auswahl einer passenden Selbstinduktion der Spule L_1 des Primärkreises und durch das Verändern der Kapazität des Kondensators C_2 variiert und mit einem Wellenmesser bestimmt.

Das Thermoelement, von dem bei den Messungen Gebrauch gemacht wurde, war vor dem Beginn der Untersuchungen durch Wechselstrom von 50 Per./sec geeicht. Die Eichung wurde während des Fortschreitens der Arbeit mehrmals wiederholt, um die Konstanz der Angaben des Thermoelementes zu prüfen.

Die Beobachtungsresultate. Die Bestimmung des Widerstandes der Glimmentladung wurde in folgender Reihenfolge ausgeführt. Es wurden zuerst im Kreise *I* Schwingungen von gewünschter Frequenz erzeugt, und es wurde bei konstanten Betriebsbedingungen dieses Kreises eine Resonanzkurve für den Kreis *II* aufgenommen, wobei das in Betrieb gesetzte Entladungsrohr einen Teil des Kreises *II* bildete (Fig. 3). Dann wurde der Heizstrom des Kenotrons ausgeschaltet, die nun nicht mehr funktionierende Entladungsröhre mittels des Umschalters durch einen Widerstand R ersetzt und sofort eine neue Resonanzkurve aufgenommen. Der Wert des Widerstandes R war so gewählt, daß die Werte der Maxima der ersten und der zweiten Resonanzkurve sich nicht um mehr als 1 bis 2 Proz. voneinander unterschieden.

Als Beispiel ist das Aussehen der so erhaltenen Resonanzkurven für eine Frequenz von 38 900 Per./sec bei 42 mA Gleichstrombelastung der Entladungsröhre in Fig. 4 wiedergegeben. Auf der Abszissenachse sind die Lagen des Zeigers des Drehkondensators in Graden markiert. Die Ordinaten geben die Ausschläge des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers wieder. Die Kurve I bezieht sich auf den Kreis mit

Entladungsröhre, die Kurve II auf denselben Kreis mit dem induktions- und kapazitätsfreien Widerstande R an Stelle der Röhre.

Die Maxima der beiden Resonanzkurven sind gegeneinander verschoben. Wie weiter unten gezeigt wird, ist dies die Folge einer Phasenverschiebung in der Entladungsröhre. Der gesuchte Widerstand der Glimmentladung wurde aus diesen Kurven auf Grund der Überlegung bestimmt, daß die Stromintensität im Schwingungskreise bei Resonanz dem Leitungswiderstande des Kreises umgekehrt proportional ist.

Bei allen Versuchen war die Intensität des hochfrequenten Meßstromes gleich 1,0 mA. Diese Intensität wurde durch Veränderung der

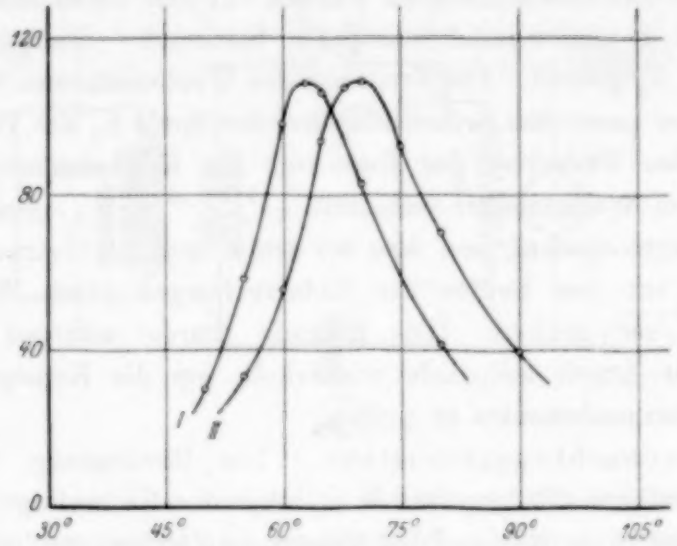


Fig. 4.

Koppelung zwischen den Spulen L_1 und L_2 eingestellt (siehe Fig. 3). Die Energie $I_w^2 R_w$, die der Wechselstrom der Entladungsröhre zuführte, war mehrere tausend Male kleiner als die Energie des Entladungsgleichstromes, so daß eine Veränderung der Eigenschaften der Entladung durch Überlagerung des Wechselstromes nicht hervorgerufen werden konnte.

Die Resultate der Messungen, die im Bereiche des normalen Kathodenfalles ausgeführt worden sind, sind in Tabelle 1 angegeben und in Fig. 5 in Form einer Kurvenschar dargestellt. Als Abszissen dienen die Werte der Intensität des Gleichstromes in der Entladungsröhre. Die Ordinaten geben die Widerstandswerte der Glimmentladung für Hochfrequenzstrom wieder. Wie aus der vierten Spalte der Tabelle 1 ersichtlich, wird jede dieser Kurven gut durch die Formel der gleichschenkligen Hyperbel $I_g \cdot R_w = \text{Const}$ dargestellt, wo I_g die Intensität des Gleich-

Tabelle 1.

Gleichstrom-intensität in mA I_g	Spannung in Volt V_g	V_g / I_g in Ohm	Widerstand für Hochfrequenz-strom in Ohm R_w	$I_g \cdot R_w$	Phasen-verschiebung in Grad
			Frequenz 6350 Per./sec.		
16,5	262,5	15 900	748	12,4	32
23,0	259,0	11 250	647	14,9	26,5
27,0	256,0	9 480	567	15,3	26
33,0	253,5	7 680	500	12,7	27
37,0	252,0	6 810	401	14,8	27,5
				Mittel 14,0	
			Frequenz 17200 Per./sec.		
15,5	257,5	16 610	1283	19,9	21,1
18,5	257,5	13 930	1159	22,1	22
24,0	252,0	11 500	943	22,4	22,8
30,0	251,0	8 370	765	22,9	24,3
37,5	249,0	6 640	580	21,8	25,5
42,0	248,5	5 920	545	22,9	26
42,5	247,0	5 820	536	22,8	26,3
				Mittel 22,1	
			Frequenz 38900 Per./sec.		
17,0	255	15 000	1708	29,0	16,5
24,7	252	10 200	1354	33,4	17
25,3	252	9 970	1333	33,7	16
28,0	248	8 870	1188	33,3	18
35,3	247	7 000	939	33,2	20
36,0	248	6 890	950	34,2	20
42,0	247	5 880	771	32,4	22,5
43,0	243	5 660	769	33,1	21,5
				Mittel 32,8	
			Frequenz 66000 Per./sec.		
22,2	253	11 380	1722	38,3	16
22,8	251	11 000	1715	39,1	15
30,0	250	8 330	1357	40,7	18
34,0	247,5	7 280	1191	40,6	18,5
35,0	247,5	7 070	1165	40,7	19
41,5	241	5 820	942	39,1	19,5
41,6	244	5 860	946	39,3	19
				Mittel 39,6	
			Frequenz 114000 Per./sec.		
22,0	253	11 500	2127	46,8	15
22,2	255	11 490	2110	46,8	14
28,3	252,5	8 920	1704	48,2	16
28,5	252,5	8 860	1725	49,2	16
37,0	245	6 630	1354	50,2	19
41,5	247	5 960	1175	48,8	20
43,0	247	5 740	1175	50,5	19
43,0	243,5	5 670	1176	50,6	20
				Mittel 49,0	

Gleichstrom-intensität in mA I_g	Spannung in Volt V_g	V_g / I_g in Ohm	Widerstand für Hochfrequenz-strom in Ohm R_w	$I_g \cdot R_w$	Phasen-verschiebung in Grad
		Frequenz 231000 Per./sec.			
17,3	264	15 250	3125	54,1	18,5
20,0	262	13 100	2822	56,4	16,5
24,0	259	10 780	2429	58,3	19,5
30,0	257	8 570	2089	63,7	20
36,0	256	7 110	1720	61,9	22
40,0	255	6 130	1648	65,8	20,5
				Mittel 60,0	

stromes, R_w der Widerstand der Glimmentladung für Hochfrequenzstrom ist. Das Bestehen dieser einfachen Beziehung kann dadurch erklärt werden, daß in gewissen Grenzen alle Teile der Entladung bei Steigerung der Gleichstromintensität ihre Eigenschaften behalten und sich nur die

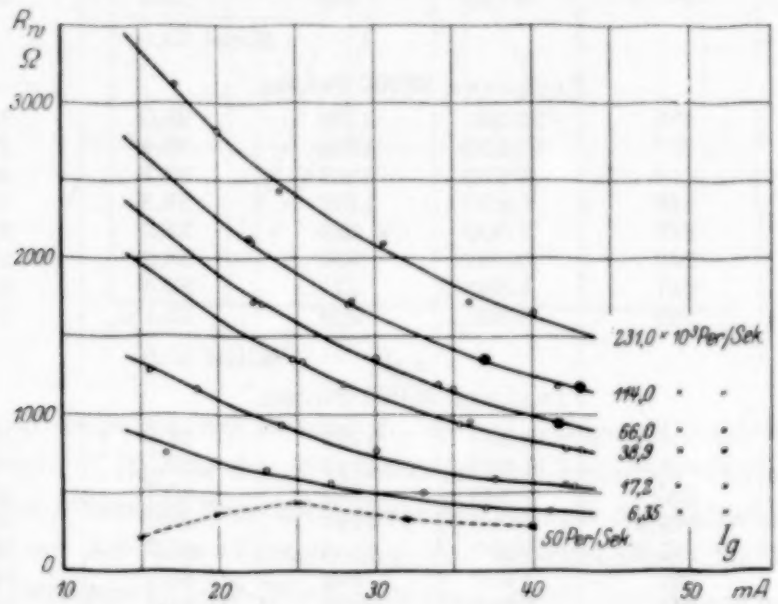


Fig. 5.

Elektrodenoberfläche, die an der Entladung beteiligt ist, vergrößert. Da diese Fläche, wie bekannt, der Stromintensität proportional ist, so kann man sagen, wenn man die erwähnten Beobachtungsresultate in Betracht nimmt, daß der mittels Hochfrequenzstrom gemessene Widerstand einer Gasentladung, die zwischen zwei parallelen flachen Elektroden stattfindet, sich umgekehrt proportional dem Querschnitt der leuchtenden Schicht verhält.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, hängt der Widerstand der Glimmentladung nicht nur von der Intensität des die Röhre speisenden Gleichstromes, sondern auch von der Frequenz des zur Messung dienenden Wechselstromes ab. In Fig. 6 ist diese Abhängigkeit besonders angegeben. Als Abszissen sind hier die Logarithmen der Frequenzen, als Ordinaten das Produkt $I_g R_w$ gewählt.

Da der Widerstand der Glimmentladung sich als eine Funktion der Stromfrequenz erweist, und da bei Steigerung dieser Frequenz nicht zu

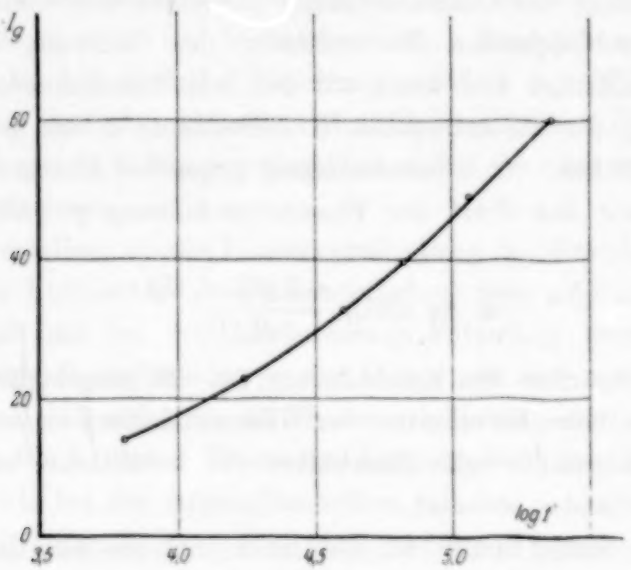


Fig. 6.

bemerken ist, daß diese Funktion einem konstanten Werte zustrebt, so entfällt auf diese Weise die Möglichkeit, mit der beschriebenen Methode den Kathodenfall zu bestimmen.

Die Verschiebung der Maxima der Resonanzkurven, die nach Einsetzen der Entladungsröhre an Stelle eines Leitungswiderstandes erhalten wurde, und die Richtung dieser Verschiebung nach der Seite der kleineren Kapazitätswerte des Kondensators C_2 (Fig. 4) kann nur durch die Vergrößerung der allgemeinen Kapazität oder der Selbstinduktion des Schwingungskreises eintreten. Da die Entladungsröhre in Serie mit dem Kondensator C_2 in den Schwingungskreis eingeschaltet wurde, so könnte die Eigenkapazität der Röhre, wenn sie überhaupt eine Rolle spielen kann, die Gesamtkapazität nur verkleinern, und die Resonanz müßte nach Einschalten der Röhre bei Einstellung des Kondensators auf größere Kapazitätswerte als im Falle des Einschaltens eines reinen Leitungswiderstandes zu beobachten sein. Es kann also die Verschiebung der Maxima der Resonanzkurven nur durch eine Vergrößerung der gesamten

Selbstinduktion des Kreises beim Einschalten der Glimmentladung, also durch das Bestehen einer induktiven Verschiebung der Stromphase in der Entladungsröhre gegenüber der Spannungsdifferenz an den Elektroden derselben erklärt werden. Gewiß kann diese Phasenverschiebung nicht als von derselben Art wie die Phasenverschiebung in einer Spule mit Selbstinduktion betrachtet werden. Es ist ja möglich, daß beim Durchgang eines sinusförmigen Stromes durch die Glimmentladung eine gewisse Verzerrung der Stromkurve eintritt. Wenn wir aber formell annehmen, daß die Wirkung der Glimmentladung auf einen durch diese Entladung fließenden hochfrequenten Wechselstrom der Wirkung einer Selbstinduktion analog ist, und wenn wir den Selbstinduktionskoeffizienten L der Spule L_2, die Stromfrequenz (Kreisfrequenz) ω und schließlich den Leitungswiderstand der Glimmentladung gegenüber diesem Strom kennen, so können wir den Wert der Phasenverschiebung φ nach der Formel berechnen:

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\omega L (C_r - C_e)}{R_w C_r},$$

wo C_e die Kapazität des Kondensators ist, die eingestellt werden muß, um Resonanz beim Einschalten der Glimmentladung zu erhalten, ferner C_r dieselbe Kapazität beim Einschalten des induktions- und kapazitätsfreien Widerstandes bedeutet.

In der vierten Spalte der Tabelle 1 sind die auf diese Weise berechneten Phasenverschiebungen angegeben. Die Genauigkeit, mit welcher diese Verschiebungen bestimmt werden konnten, war nicht groß, und wenn wir bedenken, daß sie auf Grund rein formeller Betrachtungen berechnet worden sind, so haben wir nicht das Recht, das Vorhandensein irgend einer Beziehung auf Grund dieser Werte festzustellen. Es ist aber doch bemerkenswert, daß eine einfache Abhängigkeit der Phasenverschiebung von der Frequenz fast gar nicht zu beobachten ist.

Die Phasenverschiebungen erwiesen sich bei Anwendung von Kreisen, welche verschiedene Selbstinduktionswerte hatten, aber auf dieselbe Frequenz abgestimmt waren, als in den Grenzen der Versuchsfehler gleich groß, was als eine neue Bestätigung der reellen Existenz der Phasenverschiebung zu betrachten ist.

Eine andere Bestätigung sehen wir darin, daß beim Einschalten der Glimmentladung die Resonanzkurven in allen Fällen steiler verliefen als beim Einschalten des äquivalenten Leitungswiderstandes, was die Folge der Vergrößerung der Selbstinduktion des Kreises auf Kosten seiner Kapazität war.

Es wurden auch einige Versuche zur Bestimmung des Widerstandes der Glimmentladung bei Niederfrequenzstrom ausgeführt. Zu diesen Versuchen wurde eine Kompensationsmethode bei Verwendung des städtischen Wechselstromes (50 Per./sec) benutzt. Die Werte der scheinbaren Widerstände, die dabei erhalten worden sind, sind in Fig. 5 durch kleine Kreuze dargestellt. Die Intensität des zur Messung verwendeten Wechselstromes war wie früher gleich 1,0 mA. Jedes Kreuz stellt den Mittelwert von mehreren Beobachtungen dar. Die einzelnen erhaltenen Werte waren nicht konstant und schwankten in weiten Grenzen, was bei Anwendung von Hochfrequenzstrom nicht zu beobachten war. Es fehlt auch für den 50-Periodenstrom jede einfache Beziehung zwischen dem Widerstand der Glimmentladung und der Intensität des Gleichstromes. Ob in diesem Falle eine Phasenverschiebung vorhanden und wie groß sie war, war nicht möglich zu bestimmen.

Um festzustellen, ob die Phasenverschiebung bei Hochfrequenzstrom eine allgemeine Eigenschaft der Glimmentladung oder möglicherweise nur eine Eigenschaft der bei den beschriebenen Versuchen benutzten Röhre war, wurde eine Neonglimmlampe der Firma „Osram“ untersucht. Es wurde gefunden, daß nicht nur die Phasenverschiebung existierte, sondern auch daß der Wert dieser Phasenverschiebung von derselben Größenordnung war wie bei der Argonglimmröhre.

Es war auch interessant aufzuklären, wie eine Änderung der Intensität des Hochfrequenzstromes I_w auf den Wert des Widerstandes der Glimmentladung einwirkt. Die experimentelle Untersuchung dieser Abhängigkeit wurde bei einer Frequenz von 66000 Per./sec ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 2 enthalten.

Diskussion der Beobachtungsresultate. Der Widerstand der Glimmentladung, nach der beschriebenen Methode gemessen, muß seinem Werte nach der Ableitung der Spannung nach der Stromintensität gleich sein:

$$R_w = \frac{dV}{dI}.$$

Diese Ableitung ist im allgemeinen dem Verhältnis V/I nicht gleich. Die Werte von R_w, die die Versuche ergaben, waren in allen beobachteten Fällen dem Zeichen nach positiv und unterschieden sich stark von den Werten $\frac{dV}{dI}$, welche aus der Neigung der Gleichstromcharakteristik berechnet waren. Die Ursache dieser Erscheinung kann in folgender Weise erklärt werden:

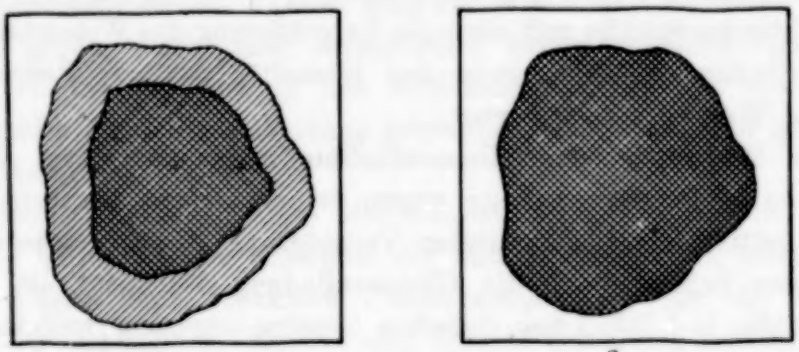
Der zur Messung dienende Wechselstrom wird dem Gleichstrom der Entladung überlagert; dabei verstärkt er letzteren während der einen Hälfte seiner Periode und schwächt ihn während der anderen. Das Anwachsen und die Verringerung des gesamten Entladungsstromes ist die

Tabelle 2.

I_w mA	I_g mA	R_w Ohm	$I_g R_w$ Volt
0,5	26,5	1496	39,6
	29,5	1337	39,4
	33,0	1191	39,3
			Mittel 39,5
1,0	30,0	1357	40,7
	34,0	1191	40,6
	35,0	1165	40,7
			Mittel 40,7
2,0	27,0	1543	42,6
	32,0	1352	43,2
	33,0	1261	41,6
			Mittel 42,5
10,0	29,0	1515	43,9
	31,5	1424	44,9
	34,0	1322	44,9
			Mittel 44,6

Folge eines entsprechenden Anwachsens oder einer entsprechenden Verringerung der Ionisation des Gases in der Entladungsröhre. Die Veränderung dieser Ionisation beim Durchgang des Wechselstromes kann auf zweierlei Weise zustande kommen: erstens durch eine periodische Veränderung des Querschnittes der leuchtenden Schicht an den Elektroden, und zweitens durch abwechselnde Vergrößerung und Verkleinerung der Stromdichte der Glimmentladung. Wenn die Entladungsröhre, die in dieser Arbeit benutzt wurde, außer mit dem Gleichstrome noch mit einem verhältnismäßig starken (10 bis 15 mA) Wechselstrom belastet wurde, so zerfiel die leuchtende Schicht an der Kathode, welche bis da einheitlich war (Fig. 7 b), in zwei Teile, die eine verschiedene Leuchtintensität hatten (Fig. 7 a). Diese Erscheinung wurde bei allen hier angewandten Frequenzen beobachtet und kann als Beweis für die Tatsache gelten, daß ein Teil des Wechselstromes durch die Glimmentladung mittels einer periodischen Schwankung des Querschnittes der leuchtenden Schicht an der Kathode hindurchgeht. Andererseits ist bei diesen schnellen Stromimpulsen das

Vorhandensein einer anomalen Stromdichte auch bei einer nicht ganz mit der leuchtenden Schicht bedeckten Kathode möglich. Die anomale Stromdichte äußert sich in diesem Falle durch eine erhöhte Lichtabgabe der Flächeneinheit der Kathode[1]). Bei anomaler Stromdichte hat die Ableitung $\frac{dV}{dI}$, deren Wert den Widerstand der Glimmentladung mit Wechselstrom gemessen ergibt, wie leicht zu ersehen, einen positiven Wert, welcher rasch mit der Stromdichte wachsen[2]) muß und im all-



a b

Fig. 7.

gemeinen von den Werten verschieden sein wird, die aus der Neigung der Gleichstromcharakteristik erhalten werden und in unserem Falle gleich Null oder negativ sogar waren (Fig. 2).

Die Verringerung des Widerstandes der Glimmentladung bei Steigerung der Intensität des Entladungsstromes kann dadurch erklärt werden, daß in diesem Falle jeder Flächeneinheit des Querschnittes der leuchtenden Schicht eine kleinere Intensität des überlagerten Wechselstromes bei der Messung zukommt. Dadurch werden die Abweichungen von der normalen Stromintensität, welche durch Überlagerung des Wechselstromes entstehen, kleiner, und die Größe $\frac{dV}{dI}$ erhält so einen kleineren Wert.

Wenn die ganze Oberfläche der Kathode mit der leuchtenden Schicht bedeckt ist und der Wechselstrom sich eine Bahn durch die Glimmentladung nur durch eine periodische Veränderung der Stromdichte verschaffen kann, muß man bei der weiteren Steigerung der Gleichstromintensität statt einer Verringerung eine Vergrößerung des Widerstandes erwarten. Dies wurde durch die Beobachtungen bestätigt.

---

[1]) G. Gehlhoff in L. Graetz, Handbuch d. Elektrizität III, S. 842, 1923.
[2]) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.

Ebenso einfach läßt sich auch die Abhängigkeit des Widerstandes von der Frequenz des zur Messung verwendeten Stromes erklären. Die Glimmentladung hat bei ihrer Verbreiterung in seitlicher Richtung eine gewisse Trägheit. Wegen dieser Trägheit wird der Anteil des Wechselstromes, der durch die Glimmentladung durch Veränderung der Stromdichte durchgeht, bei Steigerung der Frequenz größer. Gleichzeitig wächst auch $\frac{dV}{dI}$, d. h. der Widerstand der Glimmentladung. Die Trägheit der Glimmentladung gegenüber einer Veränderung des Querschnittes der leuchtenden Schicht ruft auch die Vergrößerung des Widerstandes der Glimmentladung bei Steigerung der Intensität des zur Messung verwendeten Wechselstromes hervor.

Der Widerstand der Glimmentladung gegenüber einem Wechselstrom von 50 Per./sec, welcher wegen seiner kleinen Frequenz hauptsächlich mittels einer periodischen Veränderung des Querschnittes der leuchtenden Schicht durch die Glimmentladung durchgeht, ist deshalb unregelmäßig und läßt keine einfachen Gesetze erkennen, weil in diesem Falle der Wert von R_w zum Teil durch zufällige Ursachen bedingt wird, z. B. durch das Fehlen einer strengen Parallelität der Elektroden, die Unregelmäßigkeit ihrer Oberflächen usw.

Über die Entstehung der Phasenverschiebung können folgende Gedanken ausgesprochen werden. Die Vergrößerung und die Verringerung der Gesamtionisation des Entladungsraumes sind Vorgänge, welche zu ihrer Auswirkung eine gewisse Zeit erfordern. Deswegen bleibt die Steigerung der Stromintensität hinter der Steigerung der an die Röhre angelegten Spannung zurück. Während der folgenden Halbperiode verschwindet die vom Wechselstrom hervorgerufene zusätzliche Ionisation nicht momentan, sondern sie bewirkt das Vorhandensein eines gewissen Stromüberschusses. Diese Erscheinung erinnert im allgemeinen an eine induktive Phasenverschiebung, aber mit dem Unterschied, daß die Stromkurve in diesem Falle wahrscheinlich von einer rein sinusoidalen etwas abweicht.

Die Untersuchungen der Phasenverschiebung und der Werte, die diese Verschiebung in einzelnen Teilen der Glimmentladung annimmt, werden zurzeit weitergeführt.

Zusammenfassung. Die Resultate, die in der vorliegenden Arbeit erhalten worden sind, können kurz so gefaßt werden:

1. Der Widerstand einer hier beschriebenen, mit Argon gefüllten Entladungsröhre erwies sich für schwache Hochfrequenzströme, die dem

Gleichstrom überlagert waren, mehrere Male kleiner als das Verhältnis V_g/I_g

2. Der Widerstand der Glimmentladung für Hochfrequenzstrom ist der Intensität des die Röhre speisenden Gleichstromes oder, anders gesprochen, der durch die leuchtende Schicht bedekten Elektrodenoberfläche umgekehrt proportional.

3. Beim Gleichbleiben aller übrigen Bedingungen hängt der Widerstand der Glimmentladung von der Frequenz des zu der Messung verwendeten Wechselstromes ab. Dabei wird der Widerstand bei Steigerung der Frequenz größer, strebt aber asymptotisch keiner endlichen Grenze zu. Deshalb ist die Bestimmung des Kathodenfalles aus den Werten des Widerstandes der Glimmentladung gegenüber Gleichstrom und gegenüber Wechselstrom unmöglich.

4. Beim Durchgang eines Hochfrequenzstromes durch die Glimmentladung wurde an den Klemmen der Entladungsröhre in allen untersuchten Fällen eine induktive Phasenverschiebung von der Größenordnung 20° beobachtet. Es ist keine einfache Beziehung zwischen dieser Phasenverschiebung und der Stromfrequenz gefunden worden. Eine gleichartige Phasenverschiebung von ungefähr der gleichen Größenordnung wurde auch bei einer Neonglimmlampe beobachtet. Das Einschalten der Entladungsstrecke in den Schwingungskreis wirkt wie eine Vergrößerung der Selbstinduktion des Kreises.

5. Der Durchgang eines Wechselstromes durch eine Glimmentladung geschieht teilweise mittels einer periodischen Veränderung der mit der leuchtenden Schicht bedeckten Elektrodenoberfläche und teilweise durch periodische Veränderung der Stromdichte.

Diese Arbeit wurde in der Meßtechnischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Experimental-Instituts (G. E. E. I.) ausgeführt. Zum Schluß erlaube ich mir die angenehme Pflicht zu erfüllen, Herrn Prof. Dr. V. S. Kulebakin für die Anregung zu dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff für die von ihm während der Arbeit erhaltenen werten Ratschläge meinen tiefen Dank auszusprechen.

Moskau, im Juni 1926.

Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln. II.

Von **Hans Blumer** in Baden (Schweiz).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1926.)

Auf Grund der exakten Theorie von Mie werden die bis jetzt ausgeführten Berechnungen der Lichtzerstreuung an dielektrischen Kugeln wesentlich erweitert. Genaue Berechnungen wurden durchgeführt bis zum Kugeldurchmesser $2\varrho = 3{,}8\,\lambda$ für die Brechungsexponenten $m' =$ sehr klein bis $m' = \infty$.

Ausgangspunkt der folgenden Berechnungen waren die von Mie[1]) für die Intensitäten des diffus zerstreuten Lichtes, wenn die Intensität des einfallenden unpolarisierten Lichtes gleich der Einheit gesetzt wird, aufgestellten Formeln:

$$J_{\mathrm{I}} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\, i_1, \qquad J_{\mathrm{II}} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\, i_2,$$

$$i_1 = \left| \sum_1^\infty \{a_\nu \pi_\nu + p_\nu [v\pi_\nu - (1-v^2)\pi'_\nu]\} \right|^2,$$

$$i_2 = \left| \sum_1^\infty \{a_\nu [v\pi_\nu - (1-v^2)\pi'_\nu] + p_\nu \pi_\nu\} \right|^2.$$

In diesen Beziehungen wird durch die geraden Striche angedeutet, daß von der zwischen ihnen stehenden komplexen Größe der absolute Betrag zu nehmen ist. Darin bedeutet: J_{I} die Intensität der Strahlung, deren Schwingungsrichtung senkrecht zur Visionsebene (Richtung des Strahles und Visionsradius) steht, also parallel zur Visionsebene polarisiertes Licht, und J_{II} die Intensität des in der Visionsebene schwingenden Strahles, also senkrecht zur Visionsebene polarisiertes Licht.

$\gamma = \arccos v$ ist derjenige Winkel, den der zerstreute Strahl, dessen Intensitäten J_{I} und J_{II} sind, mit der Richtung des einfallenden bildet. Ferner ist:

$$a_\nu = \frac{\mathfrak{a}_\nu}{\nu(\nu+1)} \qquad \text{und} \qquad p_\nu = \frac{\mathfrak{p}_\nu}{\nu(\nu+1)}.$$

a_ν und p_ν sind gewisse komplexe Koeffizienten, die durch Einführen der Grenzbedingungen ermittelt werden können, und physikalisch gedeutet die ν-ten elektrischen bzw. magnetischen Partialwellen darstellen. Die Argumente der darin auftretenden Zylinderfunktionen sind:

$$\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'} \qquad \text{und} \qquad \beta = m'\alpha,$$

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

wo $m' = m/m_0$ = relativer Brechungsexponent, m = Brechungsexponent der Kugel, m_0 = Brechungsexponent des Mediums, λ' = Wellenlänge im Medium und ϱ der Kugelradius bedeutet. π_ν und π'_ν sind Kugelfunktionen und deren Ableitungen, die bis zu einem laufenden Index $\nu = 16$ berechnet wurden.

Die Auswertung der exakten Intensitätsformel wurde bei verschiedenen Brechungsexponenten für verschiedene Kugelgrößen vorgenommen. Hierfür wurden vom Verfasser[1]) und anderen Autoren folgende Annahmen, die durch die vorliegende Arbeit noch bedeutend erweitert wurden, zugrunde gelegt:

1. $m' =$ sehr klein:
   $\alpha = 5,\ 9{,}9952,\ 12{,}482,\ 13{,}862,\ 17{,}327.$
2. $m' = 1{,}2$:
   $\alpha = 1,\ 1{,}5.$
3. $m' = 1{,}25$ (Teilchen aus Eis bei tiefer Temperatur):
   $\alpha = 0{,}01,\ 0{,}1,\ 0{,}2,\ 0{,}25,\ 0{,}3,\ 0{,}4,\ 0{,}5,\ 0{,}6,\ 0{,}8\ 1{,}0,\ 1{,}2,\ 1{,}6,\ 2,\ 2{,}5,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 8.$
4. $m' = 4/3$ (Tropfen aus Wasserdampf in Luft oder Öl in Wasser):
   $\alpha = 0{,}1,\ 1{,}5,\ 3,\ 12.$
5. $m' = 1{,}4661$ (Schwefelkügelchen in Wasser):
   $\alpha = 5.$
6. $m' = 1{,}5$ (Kügelchen aus gewissen Krongläsern oder Alaunen):
   $\alpha = 0{,}01,\ 0{,}1,\ 0{,}25,\ 1,\ 1{,}5,\ 1{,}75,\ 2,\ 2{,}25,\ 4.$
7. $m' =$ unendlich (vollkommen dielektrische, undurchsichtige Kugeln):
   $\alpha = 0{,}01,\ 0{,}1,\ 0{,}5,\ 1,\ 3,\ 5,\ 10.$

Die folgende Tabelle gestattet uns für jede Lichtwellenlänge der Spektraltafel den dazugehörigen Kugeldurchmesser $2\varrho = \frac{\lambda}{\pi}\alpha$ in $m\mu$ für jedes α anzugeben. Die Intensitäten der beiden Komponenten des polarisierten Lichtes i_1 und i_2 wurden zur besseren Veranschaulichung der folgenden Tabellen durch graphische Darstellungen in Polarkoordinaten aufgezeichnet; da die Größenordnung der Intensitäten verschieden ist, mußten verschiedene Maßstäbe verwendet werden. Die Zahl der graphischen Polarbilder sei im folgenden nur auf das Wesentlichste beschränkt.

Die numerische Auswertung der Intensitätsformel gestaltete sich äußerst langwierig, insbesondere für größere Kugeldurchmesser, da

[1]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925. In der Folge zitiert als I.

Kugeldurchmesser 2ϱ in mμ.

α \ λ	375	393	400	425	450	475	500 mμ
∞ klein	0	0	0	0	0	0	0
0,01	1,19	1,25	1,27	1,35	1,43	1,51	1,59
0,1	11,94	12,50	12,73	13,53	14,32	15,12	15,92
0,2	23,87	25,00	25,46	27,06	28,64	30,24	31,83
0,25	29,84	31,25	31,83	33,82	35,81	37,80	39,79
0,3	35,81	37,50	38,20	40,58	42,97	45,36	47,75
0,4	47,75	50,00	50,93	54,11	57,30	60,48	63,66
0,5	59,68	62,50	63,66	67,64	71,62	75,60	79,58
0,6	71,62	75,00	76,39	81,17	85,94	90,72	95,49
0,8	95,49	100,00	101,86	108,22	114,59	120,96	127,32
1,0	119,37	125	127,32	135,28	143,24	151,20	159,16
1,2	143,24	150	152,79	162,34	171,89	181,44	190,99
1,5	179,05	187,5	190,98	202,92	214,86	226,80	238,73
1,6	190,99	200	203,72	216,45	229,18	241,92	254,65
1,75	208,89	218,75	222,82	236,74	250,67	264,59	278,52
2	238,73	250	254,65	270,56	286,48	302,39	318,31
2,25	268,57	281,25	286,48	304,38	322,29	340,19	358,10
2,5	298,42	312,50	381,97	338,20	358,10	377,99	397,89
3	358,10	375	381,97	405,84	429,72	453,59	477,46
4	477,46	500	509,30	541,12	572,96	604,79	636,62
5	596,83	625	636,62	676,40	716,20	755,98	795,78
6	716,20	750	763,94	811,69	859,43	907,18	954,93
8	954,93	1000	1018,60	1082,25	1145,91	1209,58	1273,24
10	1193,67	1250	1273,23	1352,81	1432,39	1511,97	1591,55
12	1432,39	1500	1527,88	1623,37	1718,87	1814,36	1909,86

α \ λ	524	525	550	575	600	625	629 mμ
∞ klein	0	0	0	0	0	0	0
0,01	1,67	1,67	1,75	1,83	1,91	1,99	2
0,1	16,67	16,71	17,51	18,30	19,10	19,89	20
0,2	33,33	33,42	35,01	36,61	38,20	39,79	40
0,25	41,67	41,78	43,77	45,76	47,75	49,74	50
0,3	50,00	50,13	52,52	54,91	57,30	59,68	60
0,4	66,67	66,84	70,03	73,21	76,39	79,58	80
0,5	83,33	83,56	87,54	91,51	95,49	99,47	100
0,6	100,00	100,27	105,04	109,82	114,59	119,37	120
0,8	133,33	133,69	140,06	146,42	152,79	159,15	160
1,0	166,67	167,11	175,07	183,03	190,99	198,94	200
1,2	200,00	200,53	210,08	219,63	229,18	238,73	240
1,5	250,00	250,67	262,60	274,54	286,48	298,41	300
1,6	266,67	267,38	280,11	292,84	305,58	318,31	320
1,75	291,67	292,45	306,37	320,30	334,23	348,15	350
2	333,33	334,22	350,14	366,06	381,97	397,89	400
2,25	375,00	376,00	393,91	411,81	429,72	447,62	450
2,5	416,67	417,78	437,67	457,57	477,46	497,36	500
3	500,00	501,34	525,21	549,08	572,96	596,83	600
4	666,67	668,45	700,28	732,11	763,94	795,77	800
5	833,33	835,56	875,35	915,14	954,93	994,72	1000
6	1000,00	1002,67	1050,42	1098,17	1145,92	1193,66	1200
8	1333,33	1336,90	1400,56	1464,22	1527,89	1591,54	1600
10	1666,67	1671,12	1750,70	1830,28	1909,86	1989,43	2000
12	2000,00	2005,34	2100,84	2196,34	2291,83	2387,30	2400

Kugeldurchmesser 2ϱ in mμ.

α \ λ	650	675	700	725	750	775	786	800 mμ
∞ klein	0	0	0	0	0	0	0	0
0,01	2,07	2,15	2,23	2,31	2,39	2,47	2,5	2,55
0,1	20,69	21,49	22,28	23,08	23,87	24,67	25	25,46
0,2	41,38	42,97	44,56	46,15	47,75	49,34	50	50,93
0,25	51,72	53,72	55,70	57,69	59,68	61,67	62,5	63,66
0,3	62,07	64,46	66,84	69,23	71,62	74,01	75	76,39
0,4	82,76	85,94	89,13	92,31	95,49	98,68	100	101,86
0,5	103,45	107,43	111,41	115,39	119,37	123,34	125	127,32
0,6	124,14	128,92	133,69	138,46	143,24	148,01	150	152,79
0,8	165,52	171,89	178,25	184,62	190,99	197,35	200	203,72
1,0	206,90	214,86	222,82	230,77	238,73	246,69	250	254,65
1,2	248,28	257,83	267,38	276,93	286,48	296,03	300	305,58
1,5	310,35	322,29	334,23	346,16	358,10	370,04	375	381,97
1,6	331,04	343,77	356,51	369,24	381,97	394,70	400	407,44
1,75	362,08	376,00	389,93	403,85	417,78	431,71	437,5	445,63
2	413,80	429,72	445,63	461,55	477,46	493,38	500	509,29
2,25	465,53	483,43	501,34	519,24	537,15	555,05	562,5	572,96
2,5	517,25	537,15	557,04	576,94	596,83	616,72	625	636,62
3	620,70	644,58	668,45	692,32	716,20	740,07	750	763,94
4	827,60	859,44	891,27	923,10	954,93	986,76	1000	1018,59
5	1034,50	1074,30	1114,08	1153,87	1193,66	1233,45	1250	1273,24
6	1241,41	1289,15	1336,90	1384,64	1432,39	1480,14	1500	1527,88
8	1655,21	1718,87	1782,54	1846,19	1909,86	1973,52	2000	2037,18
10	2069,01	2148,59	2228,17	2307,74	2387,32	2466,90	2500	2546,47
12	2482,81	2578,31	2673,80	2769,29	2864,78	2960,28	3000	3055,76

die Formeln nur ungenügend konvergieren. $\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'}$ gibt uns annäherungsweise die Zahl ν der Partialwellen, die zur Bildung der Intensität herangezogen werden mußten, um eine genügende Genauigkeit zu erhalten. Für $\alpha > 15$ ist es direkt unmöglich — wegen der rechnerischen Komplikationen — an eine numerische Auswertung der exakten Formel zu denken. Die Werte wurden ausnahmslos mittels Rechenmaschine[1]) erhalten, da das Logarithmieren zu umständlich war. Es wurden zahlreiche Kontrollrechnungen durchgeführt, so daß die berechneten Werte als vollständig sicher zu betrachten sind. Für die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge war es nötig, noch gewisse Zwischenwerte zu interpolieren, deren Genauigkeit (wie wir dann an jedem Beispiel sehen werden) natürlich nur eine beschränkte ist. Wenn Annäherungsformeln verwendet wurden, wurde im Text immer darauf hingewiesen.

Es seien hier sämtliche Berechnungsergebnisse einschließlich derjenigen anderer Autoren, soweit sie für uns von Interesse sind, zusammengestellt.

[1]) Systeme: Millionär, Madas, Bourough, Burkhardt.

Nach Brechungsexponenten geordnet ergeben sich folgende Tabellen:

1. $m' =$ sehr klein.

Rayleigh[1]) fand für die Intensität des an einer Kugel, deren Brechungsexponent nur wenig verschieden ist von dem des umgebenden Mediums, zerstreuten Lichtes, die folgende Beziehung, die für beliebige Teilchengröße Gültigkeit hat. Das einfallende Licht, dessen Intensität 1 ist, sei unpolarisiert, es wird dann:

$$J = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} P_0^2 (1 + \cos^2 \gamma),$$

wo

$$P_0^2 = f(m', \varrho)\ \Phi(z)$$

und

$$\Phi(z) = 9 \left\{ \frac{\sin z}{z^3} - \frac{\cos z}{z^2} \right\}^2 = \frac{9\pi}{2} \frac{J^2_{3/2}(z)}{z^3}$$

mit

$$z = \frac{4\pi\varrho}{\lambda'} \cos\frac{\gamma}{2}.$$

$J_{3/2}(z)$ bedeutet die Besselsche Funktion der Ordnung $^3/_2$. Die Funktion $f(m', \varrho)$ wurde im folgenden nicht weiter berechnet, da hauptsächlich auf die Zerstreuungsfunktion $\Phi(z)$ Wert gelegt wurde. Es ergibt sich:

a) $\alpha = 5$.

γ	$\Phi(z)$	γ	$\Phi(z)$
0^0	0,00055	100^0	0,00493
10	0,00060	110	0,00742
20	0,00072	120	0,00326
30	0,00093	135	0,01555
45	0,00124	150	0,08411
60	0,00103	160	0,53191
70	0,00040	170	0,85753
80	0,00001	180	1,00000
90	0,00132		

b) $\alpha = 9{,}9952$ entsprechend $\varrho = 1034\,\mathrm{m}\mu$ bei $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$
c) $\alpha = 12{,}482$ „ $\varrho = 1034\,\mathrm{m}\mu$ „ $\lambda = 520\,\mathrm{m}\mu$
d) $\alpha = 13{,}862$ „ $\varrho = 1434\,\mathrm{m}\mu$ „ $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$
e) $\alpha = 17{,}327$ „ $\varrho = 1434\,\mathrm{m}\mu$ „ $\lambda = 520\,\mathrm{m}\mu$

Die folgende Tabelle ist der Dissertation von Kleinert[2]) entnommen:

---

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 25, 1911; ferner (A) **90**, 219, 1914; (A) **94**, 297, 1917; Phil. Mag. **35**, 373, 1918.

[2]) H. Kleinert, Zur Theorie des Purpurlichtes. Diss. Bern, 1921.

γ	$\alpha = 9{,}9952$	12,482	13,862	17,327
0^0	0	0	0	0
90	0	0	0	0
100	0	0	0	0
110	0,00000	0,00000	—	—
120	0,00055	0,00037	—	—
135	0,00001	0,00102	0,00000	—
150	0,00482	0,00479	0,00091	0,00125
160	0,04407	0,00056	0,00160	0,00742
170	0,52896	0,35870	0,27607	0,11522
180	1	1	1	1

Die Funktion $\Phi(z)$ zeigt deutlich eine wachsende Aufeinanderfolge von Maxima und Minima. Mit wachsendem α, also wachsender Teilchengröße, nimmt die Zahl der Extreme stark zu. Die Intensitäten, die $\Phi(z)$ proportional sind, nehmen mit abnehmendem Zerstreuungswinkel γ rasch ab. Interessant ist, daß die Minima exakt gleich Null sind, also wie bei der reinen Beugungstheorie nach dem Huygensschen Prinzip. Da dies aber nach der exakten elektromagnetischen Theorie nicht der Fall ist, so muß dies der Annäherung zugeschrieben werden.

2. $m' = 1{,}2$.

Gans[1]) berechnet auf Grund der Annäherungsformel von Mie (l. c.) für sehr kleine Teilchen für gewisse Zerstreuungswinkel Intensitätswerte, die zu i_1 und i_2 proportional sind. Durch Umrechnung und Interpolation der Intensitätswerte für Zerstreuungswinkel (fortschreitend von 10^0 zu 10^0) ergeben sich folgende Tabellen:

a) $\alpha = 1$.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	0,01306	0,01306	100^0	0,01238	0,00086
10	0,01304	0,01246	110	0,01229	0,00111
20	0,01302	0,01169	120	0,01225	0,00137
30	0,01300	0,01101	135	0,01215	0,00464
45	0,01290	0,00925	150	0,01206	0,00792
60	0,01280	0,00561	160	0,01203	0,00986
70	0,01260	0,00400	170	0,01201	0,01125
80	0,01255	0,00220	180	0,01199	0,01199
90	0,01253	0,00060			

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **76**, 30, 1925.

b) $\alpha = 1{,}5$.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,0977	0,0977	100°	0,0845	0,0186
10	0,0970	0,0968	110	0,0831	0,0097
20	0,0965	0,0962	120	0,0808	0,0007
30	0,0961	0,0958	135	0,0780	0,0202
45	0,0940	0,0896	150	0,0768	0,0397
60	0,0919	0,0756	160	0,0761	0,0539
70	0,0895	0,0612	170	0,0757	0,0691
80	0,0879	0,0439	180	0,0754	0,0754
90	0,0862	0,0274			

Die Diagramme zeigen deutlich eine überwiegende Zerstreuung entgegen der Richtung des fortschreitenden Strahles.

3. $m' = 1{,}25$.

a) $\alpha = 0{,}01$. Für kleine Kugeldurchmesser braucht die Intensität nicht nach der umständlichen exakten Mieschen Formel ausgewertet zu werden, sondern es gilt hier das Rayleighsche Gesetz, wonach die Intensität des zerstreuten Lichtes mit der vierten Potenz der Wellenlänge abnimmt. Nach Rayleigh[1]) ergibt sich:

$$J_{\mathrm{I}} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_1, \quad \text{wo} \quad i_1 = c'$$

$$J_{\mathrm{II}} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_2, \quad \text{wo} \quad i_2 = c' \cos^2\gamma.$$

Die Konstante c' ermittelt[2]) sich durch Vergleich von Berechnungen an Hand der exakten Mieschen Formeln und der Rayleighschen Annäherungsformel. Es ergab sich:

$$c' = 88{,}830.$$

Für $\alpha = 0{,}01$ ergibt sich aus der folgenden Tabelle die bekannte Rayleighsche Symmetrie der Intensitätsverteilung.

---

[1]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **41**, 112, 274, 450, 1871; ferner (5) **12**, 81, 1881; (5) **47**, 375, 1899.

[2]) Die hier und später nur rein summarisch zitierten Beziehungen und Formeln, werden in einer nächsthin ebenda erscheinenden Arbeit etwas weiter ausgeführt.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,2493 . 10−13	0,2493 . 10−13	100°	0,2493 . 10−13	0,0075 . 10−13
10	0,2493	0,2417	110	0,2493	0,0291
20	0,2493	0,2201	120	0,2493	0,0623
30	0,2493	0,1869	135	0,2493	0,1276
45	0,2493	0,1276	150	0,2493	0,1869
60	0,2493	0,0623	160	0,2493	0,2201
70	0,2493	0,0291	170	0,2493	0,2417
80	0,2493	0,0075	180	0,2493	0,2493
90	0,2493	0,0000			

b) $\alpha = 0{,}1$. Für die komplexen Koeffizienten a_ν und p_ν ergibt sic nach der Mieschen Theorie annäherungsweise:

$$a_\nu = \alpha^{2\nu+1} \frac{\nu+1}{\nu} \frac{(-1)^{\nu-1}}{m'^2 + \frac{\nu+1}{\nu}} \cdot \frac{m'^2 - 1}{1^2 . 3^2 \ldots (2\nu-1)^2}$$

$$p_\nu = \alpha^{2\nu+3} \frac{1}{(2\nu+1)(2\nu+3)} \frac{(-1)^\nu (m'^2-1)}{1^2 . 3^2 \ldots (2\nu-1)^2}$$

Für $\alpha = 0{,}1$ ergibt sich:

$$a_1 = 0{,}0001579 \qquad p_1 = -0{,}0000002$$
$$a_2 = 0{,}0000002 \qquad p_2 = 0$$

Mit diesen Werten berechnet sich dann folgende Intensitätsverteilung:

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,2487.. 10−7	0,2487 . 10−7	100°	0,2493 . 10−7	0,0076 . 10−7
10	0,2487	0,2412	110	0,2493	0,0294
20	0,2487	0,2196	120	0,2496	0,0626
30	0,2488	0,1864	135	0,2498.	0,1251
45	0,2488	0,1242	150	0,2498	0,1876
60	0,2490	0,0620	160	0,2499	0,2208
70	0,2492	0,0289	170	0,2499	0,2424
80	0,2492	0,0075	180	0,2500	0,2500
90	0,2493	0,0000			

Rechnet man mit denselben Annahmen nach der Rayleighschen Formel für unendlich kleine Teilchen (siehe 3a), so erhält man einen Unterschied von etwa $^1/_{10}$ pro Mille; daraus schließt man, daß für diesen Bereich von α die Rayleighsche Beziehung noch sehr gut stimmt.

c) $\alpha = 0{,}2$. Berechnet nach der Rayleighschen Formel für unendlich kleine Teilchen (3a):

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	$0{,}160 \cdot 10^{-5}$	$0{,}160 \cdot 10^{-5}$	100^0	$0{,}160 \cdot 10^{-5}$	$0{,}005 \cdot 10^{-5}$
10	0,160	0,155	110	0,160	0,019
20	0,160	0,141	120	0,160	0,040
30	0,160	0,120	135	0,160	0,080
45	0,160	0,080	150	0,160	0,120
60	0,160	0,040	160	0,160	0,141
70	0,160	0,019	170	0,160	0,155
80	0,160	0,005	180	0,160	0,160
90	0,160	0,000			

d) $\alpha = 0{,}25$, berechnet nach der Rayleighschen Formel für unendlich kleine Teilchen (3a):

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	$0{,}6087 \cdot 10^{-5}$	$0{,}6087 \cdot 10^{-5}$	100^0	$0{,}6087 \cdot 10^{-5}$	$0{,}0183 \cdot 10^{-5}$
10	0,6087	0,5903	110	0,6087	0,0712
20	0,6087	0,5375	120	0,6087	0,1522
30	0,6087	0,4565	135	0,6087	0,3044
45	0,6087	0,3044	150	0,6087	0,4565
60	0,6087	0,1522	160	0,6087	0,5375
70	0,6087	0,0712	170	0,6087	0,5903
80	0,6087	0,0183	180	0,6087	0,6087
90	0,6087	0,0000			

e) $\alpha = 0{,}3$. Dieses α ist wohl der äußerste Bereich der Anwendungsmöglichkeit der Rayleighschen Formel (3a). Der Fehler beträgt noch weniger als 1 Proz.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	$0{,}1818 \cdot 10^{-4}$	$0{,}1818 \cdot 10^{-4}$	100^0	$0{,}1818 \cdot 10^{-4}$	$0{,}0055 \cdot 10^{-4}$
10	0,1818	0,1763	110	0,1818	0,0213
20	0,1818	0,1605	120	0,1818	0,0454
30	0,1818	0,1364	135	0,1818	0,0909
45	0,1818	0,0909	150	0,1818	0,1364
60	0,1818	0,0454	160	0,1818	0,1605
70	0,1818	0,0213	170	0,1818	0,1763
80	0,1818	0,0055	180	0,1818	0,1818
90	0,1818	0,0000			

f) $\alpha = 0{,}4$. Diese und eine Anzahl weiterer Intensitätsberechnungen wurden vom Verfasser [1]) bereits früher veröffentlicht, sie seien hier deshalb nicht wiedergegeben.

g) $\alpha = 0{,}5$. Die Intensitäten wurden durch graphische Interpolation erhalten, indem in sehr großem Maßstab die Intensitäten in Funktion von α aufgetragen wurden.

---

[1]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925 (im folgenden zitiert als Blumer I).

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	$0{,}390 \cdot 10^{-3}$	$0{,}390 \cdot 10^{-3}$	100°	$0{,}514 \cdot 10^{-3}$	$0{,}029 \cdot 10^{-3}$
10	0,393	0,379	110	0,530	0,071
20	0,399	0,359	120	0,555	0,173
30	0,405	0,287	135	0,580	0,321
45	0,422	0,224	150	0,595	0,470
60	0,440	0,110	180	0,603	0,539
70	0,456	0,044	170	0,608	0,592
80	0,472	0,019	180	0,610	0,610
90	0,498	0,000			

h) $\alpha = 0{,}6$. Diese Intensitäten wurden auf ähnliche Weise, wie für $\alpha = 0{,}5$ gewonnen.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	$0{,}1190 \cdot 10^{-2}$	$0{,}1190 \cdot 10^{-2}$	100°	$0{,}1550 \cdot 10^{-2}$	$0{,}0052 \cdot 10^{-2}$
10	0,1200	0,1160	110	0,1608	0,0169
20	0,1216	0,1079	120	0,1660	0,0482
30	0,1230	0,0915	135	0,1734	0,0970
45	0,1282	0,0617	150	0,1795	0,1364
60	0,1343	0,0286	160	0,1821	0,1598
70	0,1382	0,0098	170	0,1850	0,1775
80	0,1429	0,0034	180	0,1870	0,1870
90	0,1480	0,0000			

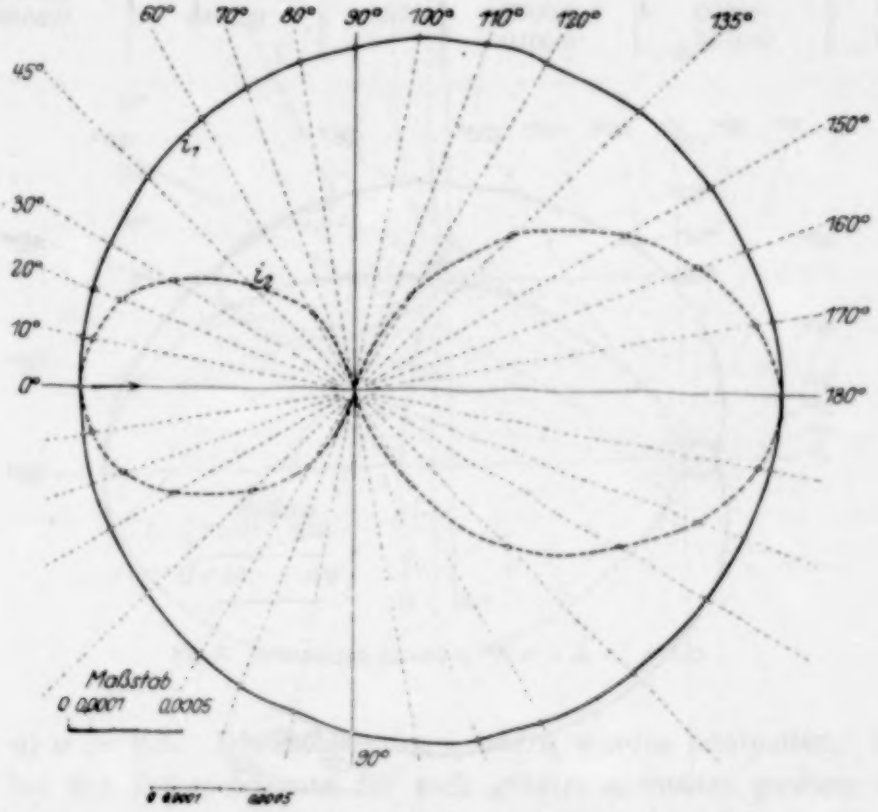


Fig. 1. Intensitäten i_1 und i_2 für $\alpha = 0{,}6$, $m' = 1{,}25$.

i) $\alpha = 0{,}8$. Siehe Blumer I.

k) $\alpha = 1{,}0$. Interpoliert.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,0097	0,0097	100°	0,0410	0,0028
10	0,0105	0,0096	110	0,0486	0,0087
20	0,0111	0,0092	120	0,0566	0,0188
30	0,0124	0,0084	135	0,0703	0,0474
45	0,0157	0,0063	150	0,0859	0,0736
60	0,0202	0,0036	160	0,0979	0,0898
70	0,0248	0,0015	170	0,1073	0,1052
80	0,0302	0,0001	180	0,1138	0,1138
90	0,0357	0,0005			

l) $\alpha = 1{,}2$. Interpoliert.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,0154	0,0154	100°	0,0926	0,0068
10	0,0163	0,0152	110	0,1140	0,0204
20	0,0177	0,0147	120	0,1356	0,0444
30	0,0202	0,0133	135	0,1737	0,1026
45	0,0269	0,0104	150	0,2076	0,1686
60	0,0367	0,0056	160	0,2280	0,2087
70	0,0467	0,0024	170	0,2460	0,2407
80	0,0600	0,0002	180	0,2543	0,2543
90	0,0739	0,0010			

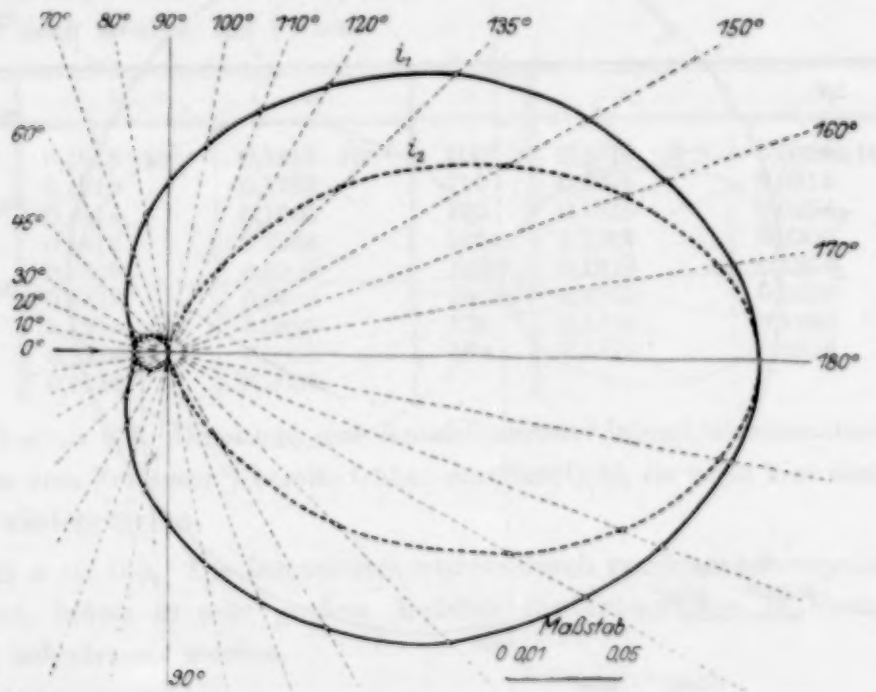


Fig. 2. Intensitäten i_1 und i_2 für $\alpha = 1{,}2$. $m' = 1{,}25$.

m) $\alpha = 1{,}6$. Siehe Blumer I.

n) $\alpha = 2$. Berechnet nach der exakten Formel.

$$a_1 = +0{,}523\,54 - i\,.\,0{,}212\,97, \qquad p_1 = -0{,}421\,71 + i\,.\,0{,}129\,79,$$
$$a_2 = -0{,}105\,55 + i\,.\,0{,}013\,59, \qquad p_2 = +0{,}028\,60 - i\,.\,0{,}000\,98,$$
$$a_3 = +0{,}008\,46 - i\,.\,0{,}000\,12, \qquad p_3 = -0{,}001\,27,$$
$$a_4 = -0{,}000\,42, \qquad p_4 = +0{,}000\,04,$$
$$a_5 = +0{,}000\,01.$$

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,0101	0,0101	100°	0,3672	0,0957
10	0,0094	0,0092	110	0,5599	0,1206
20	0,0077	0,0069	120	0,8024	0,3175
30	0,0061	0,0041	135	1,2350	0,7524
45	0,0091	0,0009	150	1,6768	1,3552
60	0,0308	0,0000	160	1,9204	1,7493
70	0,0659	0,0007	170	2,0831	2,0355
80	0,1275	0,0048	180	2,1403	2,1403
90	0,2262	0,0282			

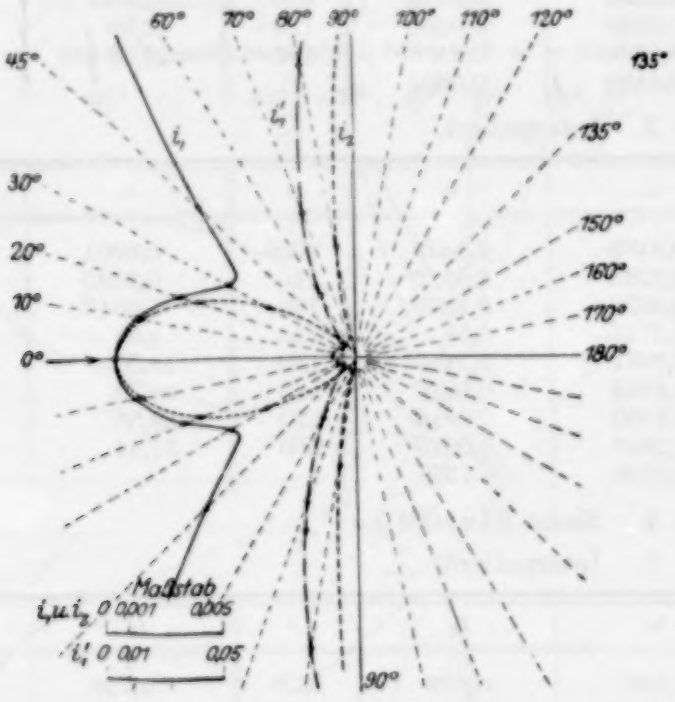


Fig. 3. Intensitäten i_1 und i_2 für $\alpha = 2$, $m' = 1{,}25$.

o) $\alpha = 2{,}5$. Die Intensitäten i_1 und i_2 wurden interpoliert. Hier, wie bei den Interpolationen für noch größere α, mußten gewisse willkürliche Annahmen gemacht werden, da infolge der sich bildenden Maxima

und Minima die Funktionen nicht immer stetig verlaufen. Es wurden die Anzahl der Maxima und Minima für jede berechnete Intensität festgestellt und dann durch arithmetische Interpolationen auf die Anzahl der Extreme für das gesuchte α geschlossen. Dadurch hat man bereits einen Anhaltspunkt zur Konstruktion der Polarbilder. Wenn eine stetige Interpolation nicht möglich war, wurde unter Berücksichtigung der Anzahl der festgestellten Extreme willkürlich arithmethisch interpoliert; dadurch werden natürlich die Interpolationsresultate für wachsende α immer schlechter. Es wurde arithmetisch interpoliert im Bereich $0^0 < \gamma < 120^0$, während im Winkelbereich $120 < \gamma < 180^0$ auf sicherer Basis stetig interpoliert werden konnte.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	0,1793	0,1793	100^0	0,6786	0,2052
10	0,1688	0,1658	110	0,7542	0,2946
20	0,1488	0,1320	120	0,7320	0,3784
30	0,1386	0,0944	135	2,62	2,32
45	0,1382	0,0580	150	9,31	8,38
60	0,0968	0,0485	160	16,09	15,20
70	0,0845	0,0460	170	23,38	22,86
80	0,1794	0,0488	180	25,65	25,65
90	0,4194	0,0902			

p) $\alpha = 3$. Interpoliert.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	0,3485	0,3485	100^0	0,9901	0,3148
10	0,3282	0,3222	110	0,9485	0,4684
20	0,2898	0,2570	120	0,6617	0,4393
30	0,2711	0,1846	135	4,03	4,79
45	0,2671	0,1150	150	19,50	17,59
60	0,1629	0,0970	160	36,00	34,15
70	0,1030	0,0914	170	52,56	51,34
80	0,2312	0,0929	180	57,44	57,44
90	0,6126	0,1521			

q) $\alpha = 4$. Siehe Blumer I.

r) $\alpha = 5$. Interpoliert.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	0,628	0,628	100^0	2,740	1,446
10	0,608	0,664	110	1,658	2,269
20	2,242	0,390	120	5,142	3,878
30	2,210	0,278	135	11,3	12,7
45	1,424	0,684	150	52,7	52,5
60	0,598	0,390	160	136,4	138,5
70	1,470	0,573	170	253,0	246,7
80	0,618	0,834	180	490,0	490,0
90	1,772	0,969			

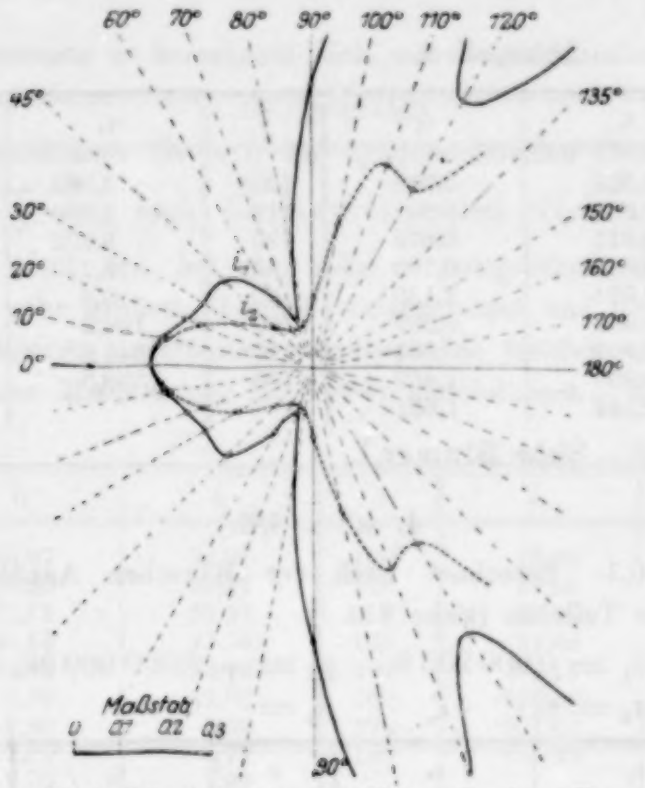


Fig. 4. Intensitäten i_1 und i_2 für $\alpha = 3$, $m' = 1{,}25$.

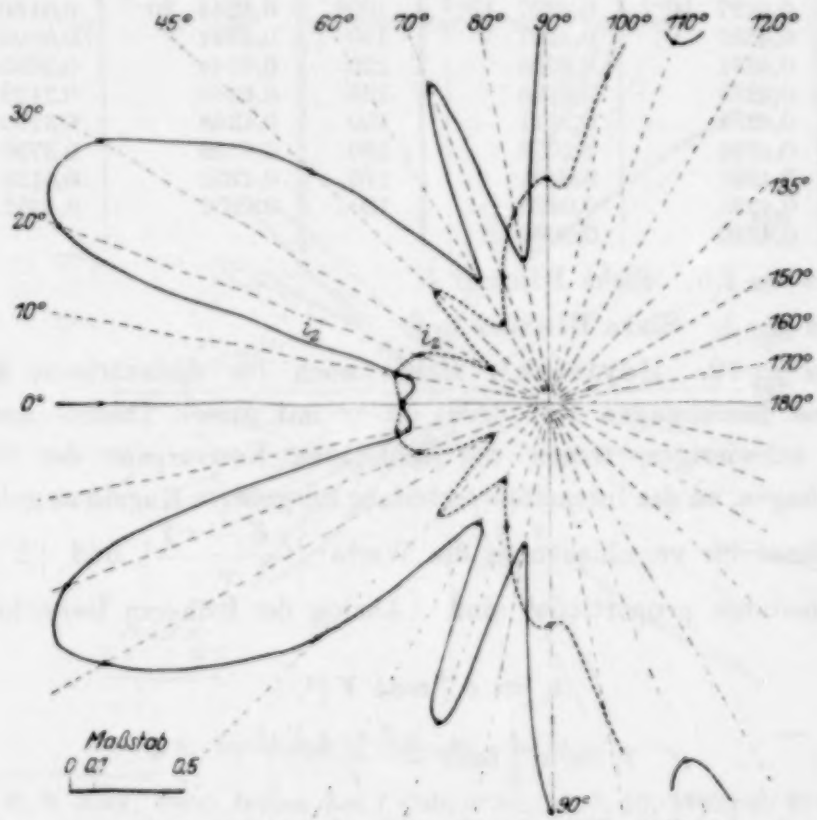


Fig. 5. Intensitäten i_1 und i_2 für $\alpha = 5$, $m' = 1{,}25$.

s) $\alpha = 6$. Interpoliert.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,568	0,568	100°	3,866	2,358
10	0,568	0,692	110	1,980	3,722
20	3,911	0,672	120	9,762	7,194
30	3,882	0,192	135	15,2	19,4
45	2,324	1,138	150	60,8	66,0
60	0,902	0,587	160	196,2	213,6
70	2,800	0,964	170	646,0	663,0
80	0,900	1,487	180	1590,0	1590,0
90	2,544	1,662			

t) $\alpha = 8$. Siehe Blumer I.

4. $m' = 4/3$.

a) $\alpha = 0{,}1$. Berechnet nach der Mieschen Annäherungsformel für sehr kleine Teilchen (siehe 3b).

$$a_1 = 0{,}000\,205\,9, \qquad p_1 = -0{,}000\,000\,26,$$
$$a_2 = 0, \qquad p_2 = 0.$$

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	$0{,}4227 \cdot 10^{-7}$	$0{,}4227 \cdot 10^{-7}$	100°	$0{,}4244 \cdot 10^{-7}$	$0{,}0130 \cdot 10^{-7}$
10	0,4227	0,4101	110	0,4244	0,0500
20	0,4231	0,3733	120	0,4244	0,1065
30	0,4231	0,3168	135	0,4248	0,2129
45	0,4231	0,2111	150	0,4248	0,3190
60	0,4235	0,1053	160	0,4248	0,3756
70	0,4235	0,0491	170	0,4252	0,4125
80	0,4235	0,0125	180	0,4252	0,4252
90	0,4240	0,0000			

b) $\alpha = 1{,}5$. Siehe Blumer I.

c) $\alpha = 3$. Siehe Blumer I.

d) $\alpha = 12$. Rayleigh[1]) stellte noch für dielektrische Kugeln allgemeine Beziehungen auf, doch ist es mit dieser Theorie noch bedeutend schwieriger, wegen der schlechten Konvergenz der Reihenentwicklungen, zu der Intensitätsverteilung für größere Kugeln zu gelangen. Er berechnet für verschiedene α die Werte: $\left|\frac{yZ - zY}{r}\right|$ und $|Y|$, die den Intensitäten proportional sind. Analog der früheren Bezeichnungsart gilt:

$$i_1 = c\,\{\mathrm{mod}\ Y\}^2,$$
$$i_2 = c\left\{\mathrm{mod}\ \frac{yZ - zY}{r}\right\}^2.$$

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **84**, 25, 1911.

Die Konstante c berechnete sich aus verschiedenen Vergleichsrechnungen zu

$$c = 0{,}996\,049.$$

Ray[1]) berechnete die zu i_1 und i_2 proportionalen Größen (mod Y)^2 und mod $\left(\frac{xZ - zY}{r}\right)^2$ nach der Rayleighschen Theorie. Da seine Winkelwerte nicht den bei uns üblichen entsprechen, sind seine Intensitäten in sehr großem Maßstab aufgezeichnet und für 0^0, 10^0 usw. die Intensitätswerte interpoliert worden. Die Größen sind mit dem Rayleighschen Maßfaktor ($c = 0{,}996$) multipliziert. Es ergibt sich folgendes:

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	33,97	33,97	100^0	13,15	14,64
10	26,40	32,27	110	23,61	25,00
20	21,71	32,37	120	20,12	21,02
30	34,16	27,59	135	51,89	50,50
45	24,60	34,76	150	165,14	170,52
60	4,78	2,89	160	216,14	228,69
70	5,48	3,69	170	601,61	602,71
80	1,01	8,77	180	845,25	845,25
90	2,09	1,99			

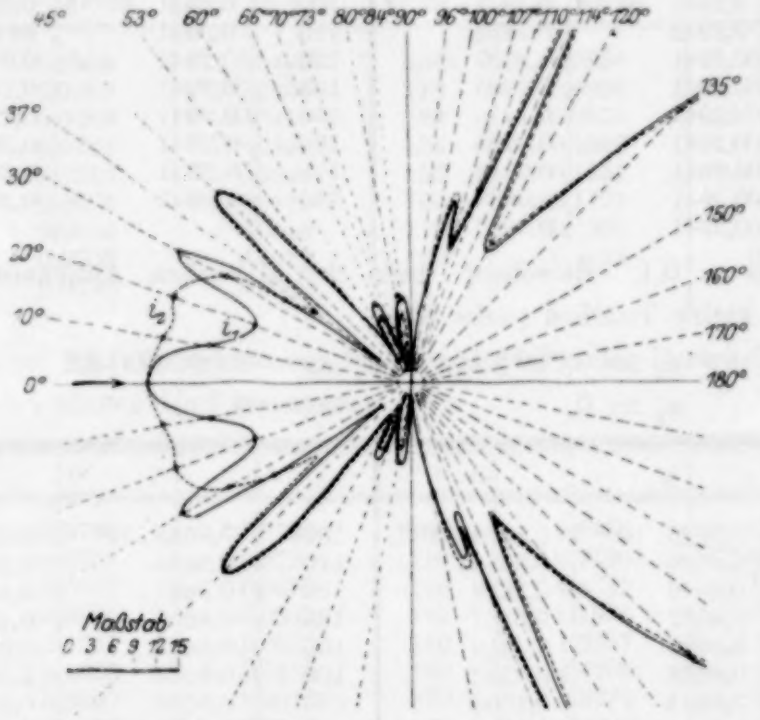


Fig. 6. Intensitäten i_1 und i_2 für $a = 12$, $m' = 4/3$.

[1]) B. B. Ray, Proc. Indian Ass. f. Cult. of Science **7**, 10, 1921; C. V. Raman, ZS. f. Phys. **33**, 870, 1925.

5. $m' = 1{,}4661$.

$\alpha = 5$. Ray[1]) berechnet wie oben die Intensitäten nach der Rayleighschen Theorie (4d); es sind die Intensitätswerte für die Winkel 0^0, 10^0 usw. zu interpolieren und mit dem Maßfaktor zu multiplizieren.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	11,83	11,83	100^0	7,01	25,19
10	10,69	5,60	110	12,13	15,83
20	7,14	2,13	120	18,93	5,52
30	0,73	2,94	135	35,38	12,36
45	0,82	11,43	150	58,86	33,37
60	3,53	11,86	160	101,60	88,95
70	16,47	10,50	170	187,26	257,48
80	8,78	5,56	180	375,08	375,08
90	5,44	13,95			

6. $m' = 1{,}5$.

a) $\alpha = 0{,}01$. Berechnet nach der Rayleighschen Formel für unendlich kleine Kügelchen.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	$0{,}2941 \cdot 10^{-12}$	$0{,}2941 \cdot 10^{-12}$	100^0	$0{,}2941 \cdot 10^{-12}$	$0{,}0088 \cdot 10^{-12}$
10	0,2941	0,2852	110	0,2941	0,0344
20	0,2941	0,2597	120	0,2941	0,0735
30	0,2941	0,2205	135	0,2941	0,1470
45	0,2941	0,1470	150	0,2941	0,2205
60	0,2941	0,0735	160	0,2941	0,2597
70	0,2941	0,0344	170	0,2941	0,2852
80	0,2941	0,0088	180	0,2941	0,2941
90	0,2941	0,0000			

b) $\alpha = 0{,}1$. Berechnet nach der Mieschen Annäherungsformel für sehr kleine Teilchen (siehe 3b).

$$a_1 = 0{,}000\,294\,1, \quad p_1 = -0{,}000\,000\,42.$$
$$a_2 = 0, \quad p_2 = 0.$$

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0^0	$0{,}8626 \cdot 10^{-7}$	$0{,}8626 \cdot 10^{-7}$	100^0	$0{,}8655 \cdot 10^{-7}$	$0{,}0326 \cdot 10^{-7}$
10	0,8626	0,8364	110	0,8655	0,1020
20	0,8626	0,7618	120	0,8661	0,2176
30	0,8632	0,6467	135	0,8667	0,4343
45	0,8632	0,4310	150	0,8667	0,6508
60	0,8638	0,2152	160	0,8673	0,7662
70	0,8644	0,1004	170	0,8673	0,8410
80	0,8644	0,0321	180	0,8673	0,8673
90	0,8650	0,0000			

[1]) B. B. Ray, Proc. Indian Ass. f. Cult. of Science 8, 23, 1923.

c) $\alpha = 0{,}25$. Berechnet nach den Annäherungsformeln für sehr kleine Teilchen (3b).

$$a_1 = 0{,}004\,596, \quad p_1 = 0{,}000\,041.$$
$$a_2 = 0. \qquad p_2 = 0.$$

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	$0{,}2075 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2075 \cdot 10^{-4}$	100°	$0{,}2119 \cdot 10^{-4}$	$0{,}0070 \cdot 10^{-4}$
10	0,2076	0,2011	110	0,2125	0,0260
20	0,2077	0,1830	120	0,2131	0,0547
30	0,2079	0,1552	135	0,2139	0,1083
45	0,2086	0,1029	150	0,2145	0,1617
60	0,2094	0,0509	160	0,2148	0,1901
70	0,2099	0,0234	170	0,2149	0,2086
80	0,2106	0,0057	180	0,2150	0,2150
90	0,2112	0,0000			

d) $\alpha = 1$. Rayleigh[1]) gibt nach (4d) für unregelmäßige Winkelintervalle die Größen (mod Y) und mod $\left(\frac{pZ - zY}{r}\right)$. Durch Quadrieren, Interpolieren für $\gamma = 0°, 10° \ldots$ und Multiplizieren mit dem Rayleighschen Maßfaktor ($c = 0{,}996$) erhalten wir folgende Werte:

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,0466	0,0466	100°	0,0836	0,0023
10	0,0462	0,0438	110	0,0904	0,0141
20	0,0469	0,0419	120	0,0975	0,0285
30	0,0494	0,0358	135	0,1067	0,0562
45	0,0543	0,0242	150	0,1131	0,0852
60	0,0603	0,0123	160	0,1171	0,1029
70	0,0652	0,0048	170	0,1209	0,1144
80	0,0705	0,0012	180	0,1219	0,1219
90	0,0770	0,0003			

e) $\alpha = 1{,}5$. Berechnet von Rayleigh (4d) unter Berücksichtigung der oben erwähnten Umformungen.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,0736	0,0736	100°	0,6038	0,0920
10	0,0768	0,0720	110	0,7498	0,1987
20	0,0829	0,0673	120	0,8842	0,3750
30	0,0960	0,0553	135	1,1365	0,7264
45	0,1317	0,0329	150	1,3287	1,0682
60	0,1964	0,0111	160	1,4200	1,2741
70	0,2507	0,0013	170	1,5034	1,4448
80	0,3402	0,0020	180	1,5899	1,5899
90	0,4467	0,0313			

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 25, 1911.

f) $\alpha = 1{,}75$. Berechnet von Rayleigh (4d), umgeformt nach obigem Schema.

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,0389	0,0389	100°	0,9170	0,3586
10	0,0398	0,0358	110	1,1117	0,6208
20	0,0388	0,0307	120	1,8675	1,0569
30	0,0356	0,0238	135	2,7068	1,9746
45	0,0305	0,0130	150	3,4219	2,9142
60	0,1034	0,0220	160	3,7777	3,5036
70	0,2085	0,0441	170	4,0743	4,0062
80	0,3598	0,0917	180	4,3579	4,3579
90	0,6089	0,1896			

g) $\alpha = 2$. Berechnet von Rayleigh (4d) umgeformt nach obigem Schema:

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,2936	0,2936	100°	1,1393	0,8495
10	0,2520	0,2751	110	1,9203	1,2483
20	0,2140	0,2637	120	3,0892	2,0608
30	0,1519	0,2421	135	4,9377	3,8715
45	0,0484	0,2261	150	7,0450	6,0498
60	0,0069	0,2742	160	8,0196	7,4289
70	0,0545	0,3461	170	8,7417	8,4956
80	0,2555	0,4398	180	9,3315	9,3315
90	0,6128	0,5975			

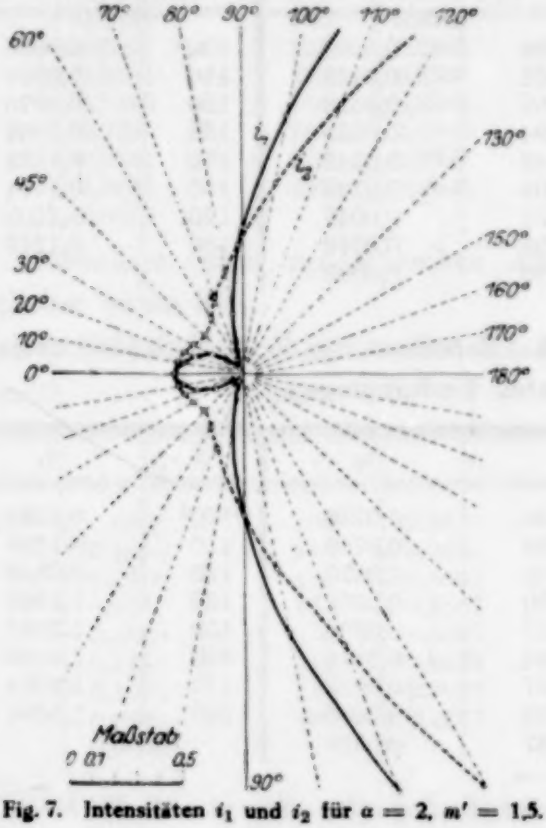


Fig. 7. Intensitäten i_1 und i_2 für $\alpha = 2$, $m' = 1{,}5$.

h) $\alpha = 2{,}25$. Berechnet von Rayleigh (4d) umgeformt nach obigem Schema:

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	0,654	0,654	100°	1,026	1,192
10	0,610	0,621	110	2,122	1,571
20	0,542	0,581	120	3,850	2,612
30	0,433	0,542	135	7,391	5,606
45	0,221	0,525	150	11,349	9,599
60	0,064	0,613	160	13,603	12,489
70	0,045	0,712	170	15,130	14,787
80	0,100	0,826	180	16,598	16,598
90	0,432	0,958			

i) $\alpha = 4$. Siehe Blumer I.

7. $m' = \infty$.

a) $\alpha = 0{,}01$. Berechnet nach Rayleigh (3a) für unendlich kleine Teilchen:

γ	i_1	i_2	γ	i_1	i_2
0°	$0{,}225 \cdot 10^{-11}$	$0{,}225 \cdot 10^{-11}$	100°	$0{,}225 \cdot 10^{-11}$	$0{,}007 \cdot 10^{-11}$
10	0,225	0,218	110	0,225	0,026
20	0,225	0,199	120	0,225	0,056
30	0,225	0,169	135	0,225	0,112
45	0,225	0,112	150	0,225	0,169
60	0,225	0,056	160	0,225	0,199
70	0,225	0,026	170	0,225	0,218
80	0,225	0,007	180	0,225	0,225
90	0,225	0,000			

b), c), d), e), f) entsprechend $\alpha = 0{,}1,\ 0{,}5,\ 1,\ 3,\ 5,\ 10$. Siehe Blumer I.

Würde man einen Schwellenwert der Intensitätswahrnehmung einführen, d. h. diejenigen Intensitäten, die unterhalb eines Bruchteils der Maximalintensität liegen, gleich Null setzen, so würden bei Berücksichtigung eines Schwellenwertes von $^1/_{100}$ bei $\alpha < 4$ und für alle $\gamma < 135°$ i_1 und i_2 gleich Null werden, während sie für $\gamma > 135°$ einen endlichen Wert erhalten. Für $\alpha < 4$ ist der Minimalwert der Intensitäten $> {}^1/_{100}$ max. Intensität; es werden somit durch Einführung eines Schwellenwertes von $^1/_{100}$ max. Intensität keine Intensitäten mehr zu Null. Da zur späteren Diskussion die Intensitätswerte aller Winkelintervalle berücksichtigt werden mußten, so wurde von der Einführung dieses Schwellenwertes abgesehen.

Vergleicht man zum Schlusse die Intensitätswerte des zerstreuten Lichtes für die verschiedenen Kugelgrößen, verschiedenen Wellenlängen und verschiedenen Brechungsexponenten, so läßt sich allgemein folgendes feststellen:

Für alle von uns gewählten Brechungsexponenten hat die Intensität i_2 des senkrecht zur Visionsebene polarisierten Lichtes bei $\gamma = 90^0$ für kleine Teilchen, also $\alpha < 1$, einen sehr kleinen Wert, während das parallel zur Visionsebene polarisierte Licht jeden beliebigen endlichen Wert haben kann. Für gröbere Teilchen, also $1 < \alpha < 3$, überwiegt bei $\gamma = 90^0$ immer noch die Komponente i_2 des senkrecht zur Visionsebene polarisierten Lichtes. Wenn α noch größer wird, also $3 < \alpha < 12$, so ist diese Gesetzmäßigkeit ganz verschwunden.

Verfolgen wir zunächst die Änderung der Intensität für wachsendes α bei gegebenem Brechungsexponenten m'.

1. $m' =$ sehr klein.

Es zeigt sich mit wachsendem α eine ziemlich starke Bildung von Extrema. Um die wirklichen Intensitätswerte zu erhalten, müßte die Zerstreuungsfunktion $\Phi(\varepsilon)$ mit einem noch von der Kugelgröße abhängigen Maßfaktor multipliziert werden.

2. $m' = 1{,}2$.

Die Intensitäten, die von Gans für $\alpha = 1$ und $\alpha = 1{,}5$ berechnet wurden, ergeben entgegen der Richtung des fortschreitenden Strahles eine größere Intensität, als in Richtung desselben. Diese Resultate widersprechen den unsrigen für $m' = 1{,}25$; die Diskrepanz kann nicht in der Verschiedenheit der Brechungsexponenten gesucht werden, sondern muß auf Unzulänglichkeit der Berechnung (Anwendung der Annäherungsformeln für sehr kleine Teilchen auf Kügelchen von $\alpha > 1$) zurückgeführt werden.

3. $m' = 1{,}25$.

Aus den Tabellen und Polardiagrammen ist ersichtlich, daß für kleine α die Rayleighsche Symmetrie herrscht, mit zwei gleichen Maxima bei $\gamma = 0^0$ und $\gamma = 180^0$ und zwei Minima bei $\gamma = 90^0$ und 270^0; doch beginnt mit $\alpha > 0{,}5$ die Intensität des zerstreuten Lichtes in Richtung des fortschreitenden Strahles größer zu werden, als in entgegengesetzter Richtung und das Rayleighsche Gesetz erleidet Abänderungen. Bei $\alpha = 1$ ist die Intensität des nach $\gamma = 180^0$ zerstreuten

Lichtes bereits etwa 10 mal so groß, wie die der entgegengesetzten Richtung. Die Intensitätsverteilung behält diesen Charakter bei bis $\alpha = 1{,}8$. Bei $\alpha = 2$ bildet sich bereits ein ausgeprägtes Minimum bei etwa $\gamma = 35^0$, auch wächst der Anteil des nach hinten zerstreuten Lichtes bedeutend an. Von $\alpha > 2$ bilden sich neue Maxima und Minima in scheinbar regelloser Weise, und zwar ist die Zahl der Extrema und die Lage derselben für die zwei Komponenten i_1 und i_2 des polarisierten Lichtes verschieden. Bei $\alpha = 8$ haben i_1 und i_2 bereits 12 Maxima und 11 Minima. Die Intensität des in Richtung des fortschreitenden Strahles zerstreuten Lichtes ist bereits etwa 8000 mal größer als in entgegengesetzter Richtung. Diese Resultate stehen qualitativ im Einklang mit experimentellen Untersuchungen von Schaefer[1]), Senftleben und Benedict[2]), Gans[3]) und anderen Autoren[4]).

4. $m' = 4{,}3$.

Die Tabellen und Polardiagramme zeigen deutlich, daß erst mit $\alpha = 3$ neue Maxima und Minima hinzukommen. Der Fall $\alpha = 12$ zeigt auch eine Vermehrung der Extrema gegenüber $\alpha = 8$; $m' = 1{,}25$. Die Intensität des nach hinten zerstreuten Lichtes nimmt ebenfalls mit wachsendem α gegenüber dem nach vorn zerstreuten Licht stark zu. Die Extremabildung mit wachsendem α kann hier nicht so gut erfaßt werden, da nur für wenige Werte die Intensitätsverteilung berechnet worden ist.

5. $m' = 1{,}47$.

Dieser von Ray berechnete Fall für $\alpha = 5$ zeigt, ähnlich wie der mit $m' = 1{,}25$, bereits eine Anzahl Extrema.

6. $m' = 1{,}5$.

Es gilt hier qualitativ das für $m' = 1{,}2$ unter 3. Gesagte. Bei $\alpha = 1{,}75$ treten neue Extrema auf, die sich dann bis zu $\alpha = 4$ stets vermehren. Für $\gamma = 0$ hat sowohl i_1 wie i_2 ein Intensitätsmaximum. Bei $\alpha = 4$ ist die Intensität des nach hinten ($\gamma = 180^0$) zerstreuten Lichtes etwa 65mal so groß wie die des nach $\gamma = 0^0$ zerstreuten.

---

[1]) Cl. Schaefer und Merzkirch, ZS. f. Phys. **13**, 166, 1923; Cl. Schaefer und K. Wilmsen, ZS. f. Phys. **24**, 345, 1924.

[2]) H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. **60**, 217, 1919.

[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. **76**, 30, 1925.

[4]) M. A. Schirmann, Ann. d. Phys. **59**, 493, 1919; B. B. Ray, l. c.; W. Moebius, Preisschr. d. Jabl. Ges. Leipz. Math.-phys. Sekt. **18**, 1, 1912.

7. $m' = \infty$.

Die Zerstreuung an dielektrischen, undurchsichtigen Kugeln zeigt (wenigstens für Kugelgrößen charakterisiert durch $\alpha < 1$) einen wesentlich anderen Verlauf, als an Kugeln mit endlichen Brechungsindizes. Für $\alpha = 0{,}01$ ist die Intensität dem Rayleighschen Gesetz entsprechend symmetrisch. Bei $\alpha = 0{,}1$ tritt Asymmetrie in dem Sinne ein, daß die Intensität des in Richtung des fortschreitenden Strahles zerstreuten Lichtes etwa achtmal kleiner ist als in der entgegengesetzten, während die Extrema analog sind, wie die bei endlichen Brechungsexponenten; diese asymmetrische Verteilung bleibt bestehen bis zu $\alpha = 1$, wo die Intensität des nach $\gamma = 180^0$ zerstreuten Lichtes halb so groß ist, wie die nach 0^0 zerstreute Intensität. Bei $\alpha > 1$ treten mit zunehmendem α eine große Zahl von Extrema auf. Zudem wird wie früher die Intensität des nach hinten zerstreuten Lichtes sehr viel größer, als die des nach vorn zerstreuten. Bei $\alpha = 10$ ist sie etwa 120mal größer.

Im übrigen muß noch erwähnt werden, daß es jedenfalls schwierig sein wird, die Extrema genau festzulegen, da dieselben sich nicht mathematisch aus der Theorie entwickeln lassen, sondern nur auf graphischem Wege, also auf etwas unsicherer Basis bestimmt wurden.

Wir versuchen ferner noch die Intensitäten i_1 und i_2 bei konstantem α, also konstanter Kugelgröße, konstanter Wellenlänge und wachsendem Brechungsexponenten m' zu erhalten. Diese Abhängigkeit $J(m')$ läßt sich ebenfalls nur graphisch und dazu noch sehr ungenügend ermitteln. Man ist an die oben berechneten Intensitäten gebunden. Da für die zugrunde gelegten Brechungsexponenten im allgemeinen die berechneten α verschieden sind, so kann nur für wenige Kugelgrößen die Abhängigkeit von m' ermittelt werden, nämlich bei $\alpha = 0{,}1$ und $\alpha = 3$.

Die Werte seien hier für einzelne Zerstreuungswinkel γ zusammengestellt:

a) $\alpha = 0{,}1$.

γ	i_1			
	$m' = 1{,}25$	1,333	1,5	∞
0^0	$0{,}249 \cdot 10^{-7}$	$0{,}423 \cdot 10^{-7}$	$0{,}863 \cdot 10^{-7}$	$22{,}5 \cdot 10^{-7}$
45	0,249	0,423	0,863	18,5
90	0,249	0,424	0,865	10,0
135	0,250	0,425	0,867	4,3
180	0,250	0,425	0,867	2,6

γ	i_2			
	$m' = 1{,}25$	1,333	1,5	∞
0^0	$0{,}249 \cdot 10^{-7}$	$0{,}423 \cdot 10^{-7}$	$0{,}863 \cdot 10^{-7}$	$22{,}5 \cdot 10^{-7}$
45	0,124	0,211	0,431	14,6
90	0,000	0,000	0,000	2,5
135	0,125	0,213	0,434	0,5
180	0,250	0,425	0,867	2,6

Für kleine α zeigt sich, daß mit wachsendem Brechungsexponent die Intensitäten i_1 und i_2 ebenfalls wachsen. Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß die Zunahme der Intensität je nach Zerstreuungswinkel γ sich ändert. Von einer Gesetzmäßigkeit dieser Zunahme der Intensität mit zunehmender Teilchengröße kann nicht gesprochen werden. Der Vergleich ist übrigens etwas mangelhaft, da zwischen $m' = 1{,}5$ und ∞ keine berechneten Intensitäten vorliegen.

b) $\alpha = 3$.

γ	i_1			i_2		
	$m' = 1{,}25$	1,333	∞	$m' = 1{,}25$	1,333	∞
0^0	0,348	0,210	0,966	0,348	0,210	0,966
45	0,267	0,293	2,133	0,115	0,075	3,739
90	0,613	0,494	2,498	0,152	0,323	0,617
135	4,03	9,433	7,599	4,790	7,804	10,808
180	57,44	42,519	24,292	57,440	42,519	24,292

Man erkennt, daß von einer bestimmten Gesetzmäßigkeit keine Rede sein kann. Je nach Zerstreuungswinkel steigt die Funktion $J(m')$ an oder sinkt. Es ergeben sich sogar Minima und Maxima.

Diese Unstetigkeit der Funktion $J(m')$ ist durchaus erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Koeffizienten a_ν und p_ν der Intensitäten i_1 und i_2 zusammengesetzt sind aus Funktionen von Veränderlichen mit dem Argument m', die bereits unregelmäßigen, oszillatorischen Charakter haben.

Die Intensität in Funktion der Kugelgrößen bei gegebenem Zerstreuungswinkel γ würde sich durch Zusammenstellung der obigen Tabellen ohne weiteres ergeben. Es ergäbe sich ein mit wachsendem α mehr oder weniger zunehmender Wert für i_1 und i_2. Diese Funktion $J(\alpha)$ läßt sich aus später zu ziehenden Vergleichen leicht überblicken. Es erübrigt sich deshalb hier weiter darauf einzugehen.

Um das theoretisch richtige farbige Beugungsbild für verschiedene Kugeldurchmesser angeben zu können, wäre es notwendig, die Wellen-

längenabhängigkeit der Intensitäten zu untersuchen, d. h. einen Vergleich der Intensitäten i_1 und i_2 zu ziehen für verschiedene Richtungen und verschiedene Wellenlängen bei ein und derselben Kugel. Damit wäre die Grundlage gegeben zur Beurteilung der Färbung disperser Medien. Diese Ermittlung des farbigen Beugungsbildes für Kugeln verschiedener Größe wird die Aufgabe einer demnächst erscheinenden Arbeit sein.

Zum Schluß sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. P. Gruner in Bern für seine mannigfachen Ratschläge und sein stetes Interesse an diesen Untersuchungen bestens zu danken.

Baden (Schweiz), 8. Juni 1926.

Das komplexe Linienelement.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 22. Juni 1926.)

Im Anschluß an die Arbeit des Verfassers: „Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde“ wird vorgeschlagen, das Wirkungsdifferential

$$dw = \frac{e}{m}\varphi_\varkappa dx^\varkappa + \sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu dx^\nu}$$

als Linienelement anzusehen und seine Koeffizienten $\varphi_\varkappa$ und $g_{\mu\nu}$ als Fundamentalgrößen der Metrik anzunehmen. Vier aus diesen gebildete Skalare werden als Argumente in die Weltfunktion des Wirkungsintegrals aufgenommen, durch dessen Variation sich in bekannter Weise die Feldgleichungen der Elektrizität und der Gravitation ergeben. Wie für die Weylsche Theorie, von der sich die vorliegende Arbeit im wesentlichen nur in der Deutung der linearen Differentialform $\varphi_\varkappa \cdot dx^\varkappa$ unterscheidet, wird nachgewiesen, daß die Gestalt der Feldgleichungen in der Hauptsache nur von der Natur der in der Weltfunktion auftretenden Skalare und nur wenig von dem Bau dieser Funktion abhängt. Die Feldgleichungen werden für einige besondere Ansätze weitergerechnet und in den einfachsten Fällen, die aber wahrscheinlich keine reale Bedeutung haben, fertig gelöst, und dabei wird der Anschluß an die Einstein-Schwarzschildsche Lösung des Einkörperproblems gefunden.

I. Teil. Die Fundamentalgrößen $g_{\mu\nu}$ und $\varphi_\varkappa$. In meiner letzten Arbeit über den Elektromagnetismus [1]) hatte ich vorgeschlagen, den Ausdruck [2])

$$dw = \frac{e}{m}\left(\varphi_\varkappa + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\right) dx^\varkappa + \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{a}}}\sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu dx^\nu},$$

das Element der vereinigten mechanischen Wirkung des Elektromagnetismus und der Gravitation, als Ersatz für das Linienelement anzusehen. Hierin bedeutet $\mathfrak{a}$ den sogenannten Eichskalar, der sich proportional dem Riemannschen Linienelementquadrat $ds^2 = g_{\mu\nu}\,dx^\mu dx^\nu$ bei Abänderung der Eichung mit ändert. Für ihn hatte ich als Beispiel den reziproken Wert der Weylschen Krümmung $\tilde{\varkappa}$ angeführt: er ist natürlich insofern unbestimmt, als es außer diesem Weylschen Wert noch andere geben kann, deren Verhältnis zu $\frac{1}{\tilde{\varkappa}}$ dann aber eichinvariant sein muß. Dies Auftreten des demnach unbestimmten Eichskalars hat etwas Mißliches, und

[1]) Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde; ZS. f. Phys. **33**, 916, 1925.

[2]) A. a. O., S. 923, Gl. (13).

daher sollte er soweit wie möglich beseitigt werden; außerdem ist der Summand $\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}$ mit Rücksicht auf die Weylsche Definition des elektrischen Potentials hinzugefügt worden und stellt ein fremdes Element in einer Theorie des Elektromagnetismus dar, die von einer der obigen Gleichung ähnlichen Definition des Linienelementes ausgeht. Die Begründung, die ich für das Auftreten dieses Summanden [1]) gegeben habe, ist wohl an sich möglich, aber gezwungen.

Es wird also nunmehr vorgeschlagen, als Grundlage für die vereinigte Theorie des Elektromagnetismus und der Gravitation die Gleichung

$$ds = \psi_\varkappa dx^\varkappa + \sqrt{g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu} \tag{1}$$

anzusehen, in der die $g_{\mu\nu}$ die gewöhnliche Bedeutung haben, die $\psi_\varkappa$ aber mit den elektrischen Potentialen zusammenhängen. Sie ihnen ohne weiteres gleichzusetzen, geht aus zwei Gründen nicht an, erstens, weil sie noch die Konstante $\frac{e}{m}$ enthalten, zweitens, weil anzunehmen ist, daß die elektrischen Potentiale von einer Abänderung der Streckeneichung nicht mit erfaßt werden. Hierin will ich also jetzt von der Weylschen Theorie absehen, die eben vorschrieb, daß zu $\varphi_\varkappa$ der Summand $-\frac{\partial \lg \alpha}{\partial x^\varkappa}$ hinzutreten sollte, wobei α der Faktor ist, um den sich der Eichskalar $\mathfrak{a}$ ändert. Da aber nun ds, wie auch $\sqrt{g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu}$ zeigt, sich um $\sqrt{\alpha}$ ändern muß, so ist das auch von $\psi_\varkappa$ zu erwarten. Diese Größe ist daher auch nicht gleich dem elektrischen Potential $\varphi_\varkappa$, sondern gleich dessen Produkt mit $\sqrt{\mathfrak{a}}$ anzusetzen. Der Eichskalar $\mathfrak{a}$ ist, wie gesagt, zunächst unbestimmt; aber seine Einführung an dieser Stelle ist nicht zu umgehen, wenn man an der Eichinvarianz des Potentials $\varphi_\varkappa$ festhalten will. Es ist aber möglich, für ihn nachträglich eine passende Größe einzuführen; jetzt muß es genügen, darauf hinzuweisen, daß er die Konstante $\frac{e}{m}$ mitenthält, so daß diese nicht besonders hinzugefügt werden muß.

Wenn man so die elektrischen Potentiale als eichinvariant ansieht, ist der Skalar

$$\frac{1}{\mathfrak{A}} = g^{\mu\nu} \varphi_\mu \varphi_\nu \tag{2}$$

[1]) A. a. O., S. 920, Anm. 4.

von der Art, daß sich sein reziproker Wert $\mathfrak{A}$ proportional dem Eichskalar $\mathfrak{a}$ ändert. Dann kann aber immer mit seiner Hilfe der eichinvariante Tensor

$$R_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} - \frac{n-2}{2}\left[\frac{\partial^2 \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\mu \partial x^\nu} - \left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \gamma\end{matrix}\right\}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\gamma}\right] - \frac{1}{2} g_{\mu\nu}\,\mathrm{Div\ Grad}\lg \mathfrak{A}$$
$$- \frac{n-2}{4}\left(\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\mu}\cdot\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\nu} - g_{\mu\nu} g^{\varrho\sigma}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\cdot\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma}\right) \qquad (3)$$

und der Skalar mit dem Eichgewicht -1:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{K} - (n-1)\,\mathrm{Div\ Grad}\lg \mathfrak{A} + \frac{(n-1)(n-2)}{4} g^{\varrho\sigma}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma} \qquad (4)$$

gebildet werden. Diese Größen ergeben sich aus den gleichbenannten meiner Arbeit [1]) durch Ersatz des unbestimmten $\mathfrak{a}$ durch $\mathfrak{A}$ und gehen in die folgende Theorie an Stelle der Weylschen Größen $-F_{\mu\nu}$ und $-\mathfrak{F}$ [2]) ein.

II. Teil. Die Feldgleichungen. Um nun zu den Feldgleichungen der Gravitation und des Elektromagnetismus zu gelangen, geht man wie gewöhnlich von einem koordinaten- und eichinvarianten Wirkungsintegral

$$J = \int\int\int\int \mathfrak{W}\sqrt{G}\, dx^0 dx^1 dx^2 dx^3 \qquad (5)$$

aus, dessen Variationen in bezug auf die Fundamentalgrößen $g_{\mu\nu}$ und $\varphi_\varkappa$ eben die Feldgleichungen ergeben. Dabei muß die Weltfunktion $\mathfrak{W}$ ein Skalar vom Eichgewicht -2 und abhängig von anderen Skalaren sein, die in einfacher Weise aus den Fundamentalgrößen und deren Ableitungen nach den Koordinaten gebildet sind. Dabei wähle ich als solche außer den elektromagnetischen $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$, die ich in meinen Arbeiten immer benutzt habe, nun statt des Weylschen $\mathfrak{F}$ den oben definierten Skalar $\mathfrak{R}$ und außerdem die ganz einfach gebaute Größe $\mathfrak{A}$. Um $\mathfrak{W}$ das Eichgewicht -2 zu geben, muß es eine Funktion ersten Grades, die aber weder ganz noch rational zu sein braucht, der Größen $\mathfrak{f}^2$, $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$, $\mathfrak{R}^2$ und $\mathfrak{A}^{-2}$ sein, also die Gleichung

$$\mathfrak{W} = \mathfrak{f}^2\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} + \mathfrak{R}^2\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}^2} + \mathfrak{A}^{-2}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-2}} \qquad (6)$$

oder

$$0 = \mathfrak{f}^2\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}$$
$$+ \frac{1}{2}\mathfrak{R}^2\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{1}{\mathfrak{R}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right) + \frac{1}{2\,\mathfrak{A}^2}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}}\right) \qquad (7)$$

erfüllen.

[1]) A. a. O., S. 931.

[2]) Weyl schreibt F; ich bezeichne aber Skalare durchweg mit deutschen Buchstaben.

Führt man die Variation durch, was entsprechend dem in einer meiner früheren Arbeiten[1]) eingeschlagenen Verfahren geschieht, so gelangt man zu folgenden Feldgleichungen der Gravitation:

$$K_{\varrho\sigma} - \frac{1}{2}\mathfrak{R}\, g_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\Big[\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma}$$

$$- \frac{1}{2} g_{\varrho\sigma} g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\lambda} + 2\,\mathfrak{A}\,\varphi_\varrho \varphi_\sigma \,\mathrm{Div\ Grad\ lg}\,\mathfrak{A}\Big]$$

$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right)^{-1}\Big[-4\,S_{\varrho\sigma} + g_{\varrho\sigma}\Big(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}\cdot \mathfrak{f}^2 + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{H}^*)}\cdot (\mathfrak{H}^*)$$

$$- \mathfrak{W} + \mathfrak{R}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\Big) + 2\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}}\,\varphi_\varrho \varphi_\sigma\Big]$$

$$= [g_{\varrho\sigma} - 3\,\mathfrak{A}\,\varphi_\varrho \varphi_\sigma]\left[\mathrm{Div\ Grad\ lg}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} + g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\lambda}\right]$$

$$- \left[\frac{\partial^2 \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\varrho \partial x^\sigma} - \left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \tau\end{matrix}\right\}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\tau}\right]$$

$$- \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\varrho}\cdot\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\sigma} - \frac{3}{2}\left[\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\sigma}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\right]$$

$$+ \frac{3}{2} g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\lambda}\cdot[g_{\varrho\sigma} - 2\,\mathfrak{A}\,\varphi_\varrho \varphi_\sigma] \qquad (8)$$

mit

$$S_{\varrho\sigma} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}\left[\frac{1}{4} g_{\varrho\sigma}\mathfrak{f}^2 - g^{\mu\nu} f_{\mu\varrho} f_{\nu\sigma}\right]$$

und

$$\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{G}\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} f^{\varkappa\mu} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{H}^*)} f^{*\varkappa\mu}\right] = \mathrm{Div}_\varkappa\, h^{\varkappa\mu}$$

$$= -s^\mu = \frac{1}{2}\varphi^\mu\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}} + \frac{3\,\mathfrak{A}}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{G}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\, g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg\left(\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right)}{\partial x^\lambda}\right]. \qquad (9)$$

[1]) Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals usw., ZS. f. Phys. **22**, 157, 1924.

Durch Einführen von s_μ aus den elektromagnetischen Feldgleichungen in die der Gravitation vereinfachen sich diese zu

$$K_{\varrho\sigma} - \frac{1}{4}(2\mathfrak{R} - \Re)\, g_{\varrho\sigma} = \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}\right)^{-1}\Bigg[2(S_{\varrho\sigma} + \varphi_\varrho s_\sigma) + \frac{g_{\varrho\sigma}}{4\,\mathfrak{A}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}}\Bigg] + g_{\varrho\sigma}\Bigg[\text{Div Grad lg}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re} + g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}}{\partial x^\lambda} + \frac{3}{2}g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\lambda} + \frac{3}{4}g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\lambda}\Bigg]$$
$$- \left[\frac{\partial^2 \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}}{\partial x^\varrho \partial x^\sigma} - \left\{\begin{matrix}\varrho\ \sigma\\ \tau\end{matrix}\right\}\frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}}{\partial x^\tau}\right] - \frac{\partial \lg\left(\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}\right)}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg\left(\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}\right)}{\partial x^\sigma}$$
$$- \frac{1}{2}\left[\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg\left(\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}\right)}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma}\frac{\partial \lg\left(\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}\right)}{\partial x^\varrho} - \frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma}\right]. \tag{10}$$

Diese Gleichungen erweisen sich als koordinaten- und eichinvariant und ergeben die identischen Folgerungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \mathfrak{R} \quad \text{(durch Verjüngen)},\\ \text{Div}_\mu s^\mu &= 0 \quad \text{(durch Divergenzbildung)},\\ \text{Div}_\sigma S_\varrho^\sigma &= f_{\varrho\tau}s^\tau - \frac{\Re^2}{4}\frac{\partial}{\partial x^\varrho}\left(\frac{1}{\Re}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re}\right)\\ &\quad - \frac{1}{4\,\mathfrak{A}^2}\frac{\partial}{\partial x^\varrho}\left(\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}}\right)^{1)} \quad \text{(wie oben)}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Gleichungen (10) führen darauf, die Eichung durch die Eichgleichung

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re} = \frac{1}{k} \tag{12}$$

festzulegen, wie es in meinen früheren Arbeiten dementsprechend durch $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re} = \frac{\alpha}{2}$ geschehen war. Dadurch wird natürlich die Eichinvarianz der Feldgleichungen aufgegeben, aber ihre Koordinateninvarianz und die Folgerungen in den Gleichungen (11) bleiben bestehen, und die Feldgleichungen werden sehr vereinfacht:

$$K_{\varrho\sigma} - g_{\varrho\sigma}\left(\frac{\Re}{4} + \frac{3}{2}\,\text{Div Grad lg}\,\mathfrak{A} + \frac{k}{4\,\mathfrak{A}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}}\right) = 2k(S_{\varrho\sigma} + \varphi_\varrho s_\sigma) - \frac{3}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma}, \tag{13}$$

$$\text{Div}_\varkappa h^{\varkappa\mu} = -s^\mu = \frac{1}{2}\varphi^\mu\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}} + \frac{3\,\mathfrak{A}}{k}\,\text{Div Grad lg}\,\mathfrak{A}\right]. \tag{14}$$

[1]) A. a. O., S. 927 ff.

Wie ich schon in meiner Arbeit über die Eichinvarianz [1]) betont habe, zeigen sich die Feldgleichungen in hohem Grade unempfindlich gegen die Wahl der Weltfunktion. Ihre Gestalt wird im wesentlichen nicht von dieser, sondern von der Art der in ihr auftretenden Invarianten beeinflußt. Das kann auch gar nicht anders sein; man bedenke, daß aus den Feldgleichungen die Identitäten (11) folgen sollen; dadurch wird, wenn die als Argumente in der Weltfunktion auftretenden Skalare gegeben sind, die Auswahl für den Bau der Feldgleichungen so weit eingeschränkt, daß sie sich eben in der Gestalt ergeben müssen, in der sie vorliegen, wobei es auf die Art, wie die Weltfunktion von diesen Skalaren abhängt, wenig ankommt. Dies wird erst wichtig, wenn man, wie ich es schon a. a. O. betont habe, den Bau des „Verschiebungsvektors" $h^{\varkappa\mu}$ und die Eichgleichung (12) ins Auge faßt.

Weil nun neben den Argumenten $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ die neuen Größen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{A}$ statt des Weylschen $\tilde{\mathfrak{S}}$ in der Weltfunktion auftreten, ist natürlich auch der Bau der Feldgleichungen ein anderer. In den elektromagnetischen [2]) beschränkt sich diese Änderung außer dem Fortfall des zu φ_μ hinzugefügten Summanden $-\dfrac{\partial \lg \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \tilde{\mathfrak{S}}}}{\partial x^\mu}$, der wegen der jetzt geforderten Eichinvarianz von φ_μ selbstverständlich ist, auf eine Änderung des Proportionalitätsfaktors, der φ_μ in s_μ überführt. Dagegen unterscheidet sich die obige Gleichung (13) von der früheren [3]), daß $\mathfrak{K}$ an Stelle von $-\tilde{\mathfrak{S}}$, daher $\dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}$ an Stelle von $-\dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \tilde{\mathfrak{S}}}$, d. h. $\dfrac{1}{k}$ für $-\dfrac{\varkappa}{2}$ getreten ist, und daß außerdem die den Skalar $\mathfrak{A}$ und seine Ableitungen enthaltenden Glieder auftreten.

Die Eichgleichung (12) kann auch zweckmäßig herangezogen werden, um die Definition des elektrischen Potentials im I. Teil zu vervollständigen. Dieses war dort auf die Koeffizienten $\psi_\varkappa$ der in ds auftretenden Linearform mit Hilfe des unbestimmten Eichskalars $\mathfrak{a}$ zurückgeführt:

$$\varphi_\varkappa = \frac{\psi_\varkappa}{\sqrt{\mathfrak{a}}}.$$

[1]) A. a. O. S. 167.

[2]) Vgl. a. a. O. S. 162, Gl. (5).

[3]) A. a. O. S. 167, Gl. (10). Der Vorzeichenwechsel in $\varphi_\varrho s_\varrho$ ist dadurch herbeigeführt, daß ich jetzt übereinstimmend mit Weyl $f_{\varkappa\lambda} = \dfrac{\partial \varphi_\varkappa}{\partial x^\lambda} - \dfrac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\varkappa}$ definiere, während das früher $f_{\lambda\varkappa}$ bei mir bedeutete.

Da nun $\mathfrak{W}$ das Eichgewicht -2, $\mathfrak{R}$ aber -1 besitzt, hat $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}$ auch das Gewicht -1, kann also dem Eichskalar a umgekehrt proportional gesetzt werden. Dann also ist, wenn b eine neue Konstante ist,

$$\varphi_x = b\,\psi_x \sqrt{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}. \tag{15}$$

Dabei ist natürlich zu beachten, daß $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}$ ebenfalls von den Skalaren $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ abhängt. Daher stellt Gleichung (15) eine Differentialgleichung dar, die φ_x aus ψ_x definiert. Da nun aber $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} = \frac{1}{k}$, wird φ_x streng proportional ψ_x, und man kann Gleichung (1) auch schreiben:

$$ds = \frac{\sqrt{k}}{b}\,\varphi_x dx^x + \sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu dx^\nu}. \tag{16}$$

III. Teil. Der kugelsymmetrische Fall. Im kugelsymmetrischen Falle, d. h. im Einkörperproblem, reduziert sich die lineare Differentialform der Gleichung (16) auf $\frac{\sqrt{k}}{b}\,\varphi_0 dx^0$, die quadratische auf

$$\sqrt{g_{00}\,dx^{0\,2} + g_{11}\,dr^2 + r^2\,d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\,d\varphi^2}.$$

Für diese haben die Komponenten des einmal verjüngten Riemannschen Krümmungstensors die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} K_{00} &= \tfrac{1}{2}\,g_{00}\,\mathrm{Div\ Grad\ lg}\,g_{00}, \\ K_{11} &= \frac{1}{2}\,g_{11}\,\mathrm{Div\ Grad\ lg}\,g_{00} - \frac{1}{r}\,\frac{d\,\mathrm{lg}\,(g_{00}\,g_{11})}{dr}, \\ K_{22} &= \frac{K_{33}}{\sin^2\vartheta} = \left(\frac{1}{g_{11}} - 1\right) + \frac{r}{2\,g_{11}}\,\frac{d\,\mathrm{lg}\,\dfrac{g_{00}}{g_{11}}}{dr}, \\ K_{\mu\nu} &= 0, \text{ wenn } \mu \neq \nu\ ^1). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

[1]) Vgl. meine Arbeit „Schwere und Trägheit", Phys. ZS. **22**, 234, 1921, Gleichung (3) auf S. 241 für $R = \infty$.

Ferner ist $f_{01} = -f_{10} = d\varphi_0/dr$, alle anderen $f_{\mu\nu} = 0$, $\mathfrak{f}^2 = 2g^{00}g^{11}f_{01}^2 = \frac{2}{g_{00}g_{11}}\left(\frac{d\varphi_0}{dr}\right)^2$, $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) = 0$, $S_{00} = -\frac{1}{2g_{11}}\left(\frac{d\varphi_0}{dr}\right)^2 \cdot \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}$,

$$S_{11} = -\frac{1}{2g_{00}}\left(\frac{d\varphi_0}{dr}\right)^2 \cdot \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}, \qquad S_{22} = \frac{S_{33}}{\sin^2\vartheta} = \frac{r^2}{2g_{00}g_{11}}\left(\frac{d\varphi_0}{dr}\right)^2 \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}.$$

Die Feldgleichungen (13) der Gravitation ergeben dann nur für $\varrho = \sigma$ nicht Identitäten: doch sind von den übrigbleibenden vier Gleichungen noch die beiden letzten gleichbedeutend, und die Summe aller vier führt wieder wegen (11) auf $0 = 0$, so daß nur zwei unabhängige übrigbleiben. Setzt man

$$A = \frac{1}{4}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,g_{00} - \frac{1}{4}\left[\frac{2}{r^2}\left(\frac{1}{g_{11}} - 1\right) + \frac{1}{r g_{11}}\frac{d\,\mathrm{lg}\,\frac{g_{00}}{g_{11}}}{dr}\right] + \frac{k}{g_{00}g_{11}}\left(\frac{d\varphi_0}{dr}\right)^2 \cdot \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2},$$

$$B = \frac{3}{4}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,(g_{00}\varphi_0^{-2}) + \frac{k}{4}\frac{\varphi_0^2}{g_{00}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}}$$

und

$$C = \frac{1}{4 r g_{11}}\left[\frac{d\,\mathrm{lg}\,(g_{00}g_{11})}{dr} - \frac{3}{2}\,r\left(\frac{d\,\mathrm{lg}\,(g_{00}\varphi_0^{-2})}{dr}\right)^2\right],$$

so ist

$$A + 3B + C = 0, \tag{18_0}$$

$$A - B - 3C = 0, \tag{18_1}$$

$$-A - B + C = 0. \tag{18_2 oder 18_3}$$

Hierzu kommt noch eine elektromagnetische Feldgleichung, sie liefert

$$\frac{1}{r^2\sqrt{g_{00}g_{11}}}\frac{d}{dr}\frac{r^2}{\sqrt{g_{00}g_{11}}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}\frac{d\varphi_0}{dr} = \frac{\varphi_0}{2g_{00}}\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}} + \frac{3g_{00}}{k\varphi_0^2}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,(g_{00}\varphi_0^{-2})\right] = \frac{2}{k\varphi_0}B. \tag{19}$$

Die Summe aller vier Gleichungen (18) ist offenbar identisch 0: sie reduzieren sich also auf zwei, zu denen noch die eine Gleichung (19) hinzutritt; die Zahl der Unbekannten ist auch drei, nämlich g_{00}, g_{11} und φ_0. Letzteres kann man auch durch $\mathfrak{A}$ ersetzen; denn $\mathfrak{A} = g_{00}\varphi_0^{-2}$. Nimmt man statt der vier Gleichungen (18) die beiden mit ihnen gleichbedeutenden:

$$A = 2C \tag{18 a}$$

und

$$B = -C, \tag{18 b}$$

so erhält man zur Bestimmung von g_{00}, g_{11} und $\mathfrak{A}$ die folgenden drei Gleichungen:

$$\frac{1}{4}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,g_{00} - \frac{1}{4r^2}\left[\frac{2}{g_{11}} - 2 + \frac{r}{g_{11}}\,\frac{d\lg\frac{g_{00}}{g_{11}}}{dr}\right] + \frac{k}{4\,g_{11}\,\mathfrak{A}}\,\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{f}^2}\left(\frac{d\lg g_{00}}{dr} - \frac{d\lg\mathfrak{A}}{dr}\right)^2 = \frac{1}{2\,r\,g_{11}}\left[\frac{d\lg(g_{00}g_{11})}{dr} - \frac{3}{2}\,r\left(\frac{d\lg\mathfrak{A}}{dr}\right)^2\right], \tag{20_1}$$

$$\frac{3}{4}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,\mathfrak{A} + \frac{k}{4\,\mathfrak{A}}\,\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{A}^{-1}} + \frac{1}{4\,r\,g_{11}}\left[\frac{d\lg(g_{00}g_{11})}{dr} - \frac{3}{2}\,r\left(\frac{d\lg\mathfrak{A}}{dr}\right)^2\right] = 0, \tag{20_2}$$

$$\mathrm{Div\,Grad}\,(\lg g_{00} - \lg\mathfrak{A}) - \frac{1}{2\,g_{11}}\left(\frac{d\lg g_{00}}{dr} - \frac{d\lg\mathfrak{A}}{dr}\right)\left(\frac{d\lg g_{00}}{dr} + \frac{d\lg\mathfrak{A}}{dr} - 2\,\frac{d\lg\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{f}^2}}{dr}\right) + \frac{\mathfrak{A}}{kr\,g_{11}\,\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{f}^2}}\left[\frac{d\lg(g_{00}g_{11})}{dr} - \frac{3}{2}\,r\left(\frac{d\lg\mathfrak{A}}{dr}\right)^2\right] = 0. \tag{20_3}$$

Diese Gleichungen können natürlich erst gelöst werden, wenn die Weltfunktion spezialisiert ist; doch erscheint es äußerst fraglich, ob die Lösung in geschlossener Gestalt möglich ist, solange nicht besondere Fälle vorausgesetzt werden. Als solcher erscheint vor allem das reine Gravitationsfeld, das sich für ein konstantes, aber nicht notwendig verschwindendes φ_0 ergibt.

IV. Teil. Das reine Gravitationsfeld. Ist das Vektorfeld der φ homogen, also z. B. φ_0 konstant, alle anderen φ_1, φ_2, φ_3 gleich 0, so reduziert sich $\mathfrak{A}$ auf $\frac{1}{g^{00}\varphi_0^2}$ und $\frac{\partial\lg\mathfrak{A}}{\partial x^0}$ auf $\frac{\partial\lg g_{00}}{\partial x^0}$. In diesem Falle werden natürlich alle $f_{\varkappa\lambda}$ und daher auch s_μ gleich 0. Da nun wenigstens φ_0 nicht notwendig verschwinden soll, muß der Skalar, der φ_u in s_u überführt, gleich 0 werden, also

$$\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{A}^{-1}} = -\frac{3}{k}\,\mathfrak{A}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,\mathfrak{A} \tag{21}$$

sein. Dann wird nach (13):

$$\left.\begin{aligned} K_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\frac{\partial \lg g_{00}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg g_{00}}{\partial x^\sigma} &= \frac{1}{4} g_{\varrho\sigma}(\mathfrak{R} + 3\,\mathrm{Div\,Grad}\lg \mathfrak{A}), \\ &= \frac{1}{4} g_{\varrho\sigma}\left(\mathfrak{R} + \frac{3}{2} g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg g_{00}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \lg g_{00}}{\partial x^\lambda}\right). \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Dies würden die Gleichungen für ein reines Gravitationsfeld (also bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes) sein. Dabei ist es an sich gleichgültig, ob die Konstante φ_0 verschwindet oder nicht. Ist dies der Fall, so herrscht volle Relativität. Durch das Vorhandensein von φ_0 erhält dagegen die x_0- (Zeit-) Achse eine bevorzugte Bedeutung, und der Sinn des Zeitablaufs ist nicht mehr umkehrbar. Man sieht, welche Wichtigkeit die Komponente g_{00} für die Gravitation besitzt, so daß ihr Logarithmus in den reinen Gravitationsgleichungen als skalares Potential der Gravitation aufzutreten scheint. In Wirklichkeit kommt diese Rolle aber nicht $\lg g_{00}$, d. h. dem Logarithmus der Lichtgeschwindigkeit, sondern der Größe $\lg \mathfrak{A}$ zu, die sich hier in ihren Ableitungen auf $\lg g_{00}$ reduziert. Demnach wäre auch die Gravitation an die elektrischen Potentiale geknüpft.

Daraus ergibt sich, daß die Weltlinie eines schweren Körpers als Zeitachse für seine Umgebung bevorzugt wird, um so mehr, je größer seine Masse ist und je mehr sich sein φ-Feld als homogen erweist. Insofern gewinnt die von den Relativisten aus erkenntnistheoretischen Gründen aufgestellte Forderung, daß Koordinatensysteme nur an Bezugs„körper“ angeschlossen werden sollen, eine tatsächliche Berechtigung, da diese Körper dadurch, daß sie ihrer Umgebung ihr φ-Feld aufprägen, ihr die bevorzugte Zeitrichtung vorschreiben. Natürlich gilt das nur angenähert wegen der unvollkommenen Homogeneität dieses Feldes. Im Innern der Körper, die durch Kräfte wesentlich elektrischer Natur zusammengehalten werden, ist natürlich ein solches Feld nicht vorhanden, wohl aber außen, wo sich diese Kräfte fast völlig aufheben; dort werden die Weltlinien der Teilchen, die für jedes einzelne eine bevorzugte Zeitrichtung vorschreiben, wenigstens angenähert eine Schar paralleler Linien auszeichnen, die für das System des Körpers eine bevorzugte Bedeutung als Zeitlinien haben.

Geht man nun zur Lösung des Gleichungssystems (21) und (22) für den kugelsymmetrischen Fall über, so ist zunächst zu beachten, daß die Gleichung (7) sich jetzt auf

$$\frac{\mathfrak{R}^2}{2}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{1}{\mathfrak{R}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} + \frac{1}{2\,\mathfrak{A}^2}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\mathfrak{A}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{A}^{-1}} = 0 \quad (7)$$

reduziert, da $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ verschwinden. Selbstverständlich ist die Gleichung identisch für jedes $x^\varkappa$ mit Ausnahme von $x^1 = r$ erfüllt. Dafür aber liefert sie, da $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} = \frac{1}{k}$ ist, wegen (21):

$$\frac{\mathfrak{K}^2}{2}\frac{d}{dr}\frac{1}{\mathfrak{K}}\cdot\frac{1}{k} - \frac{1}{2\mathfrak{A}^2}\frac{d}{dr}\left(\frac{3}{k}\mathfrak{A}^2 \operatorname{Div}\operatorname{Grad}\lg\mathfrak{A}\right) = 0;$$

$$\frac{d\mathfrak{K}}{dr} = -\frac{3}{\mathfrak{A}^2}\frac{d}{dr}(\mathfrak{A}^2 \operatorname{Div}\operatorname{Grad}\lg\mathfrak{A}). \tag{23}$$

Andererseits aber ergibt die 0te der Gleichungen (22) unter Berücksichtigung von (17_0):

$$K_{00} = \tfrac{1}{2} g_{00} \operatorname{Div}\operatorname{Grad}\lg g_{00} = \tfrac{1}{4} g_{00}(\mathfrak{K} + 3 \operatorname{Div}\operatorname{Grad}\lg\mathfrak{A}).$$

Die Ableitungen von $\lg g_{00}$ und $\lg\mathfrak{A}$ sind gleich; also erhält man

$$\mathfrak{K} = -\operatorname{Div}\operatorname{Grad}\lg\mathfrak{A}. \tag{24}$$

Setzt man das in Gleichung (23) ein, so ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{d\mathfrak{K}}{dr} = \frac{3}{\mathfrak{A}^2}\frac{d}{dr}(\mathfrak{A}^2\mathfrak{K}),$$

also

$$\mathfrak{K} = -\frac{h\varphi_0^{-6}}{\mathfrak{A}^3} = -\frac{h}{g_{00}^3}, \tag{25}$$

wobei h, also auch $h\varphi_0^{-6}$, eine Konstante ist.

Da aber auch die Eichgleichung

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} = \frac{1}{k} \tag{12}$$

erfüllt sein muß, wobei $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}$ hier nur noch von $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{A}$ abhängt, würden aus den beiden Gleichungen (12) und (25) konstante Werte für $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{A}$, d. h. für g_{00} sich ergeben, also Gravitationswirkungen ausgeschlossen sein, wenn nicht Gleichung (25) identisch mit Gleichung (12) übereinstimmt. Das zwingt aber dazu, abgesehen von einem sogleich zu erörternden Ausnahmefall, für die Weltfunktion, die ja vom ersten Grade sein muß [Gleichung (7)!], zu setzen:

$$\mathfrak{W} = \sqrt{\mathfrak{K}\mathfrak{A}^{-3}}, \tag{26}$$

abgesehen von einem unwichtigen konstanten Faktor. Dann wird

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} = \frac{1}{2}(\mathfrak{K}\mathfrak{A}^3)^{-1/2}, \tag{27}$$

also

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{2}\sqrt{-\frac{\varphi_0^6}{h}}. \tag{28}$$

Die Weltfunktion der Gleichung (26) hat zwar eine wenig erfreuliche Gestalt, gewinnt aber bei näherer Betrachtung, wenn man nämlich $\mathfrak{A}^{-3}$

mit Hilfe der Eichgleichung durch $\frac{4\mathfrak{R}}{k^2}$ ersetzt, was für $\mathfrak{W}$ den Wert $\frac{2\mathfrak{R}}{k}$ liefert, so daß sich also die Weltfunktion, von einer Konstanten abgesehen, auf den erweiterten Krümmungsskalar reduziert. Allerdings ist dann das Wirkungsintegral in Gleichung (5) nicht mehr eichinvariant, da eben die Eichung vorweggenommen ist, doch gilt das gleiche auch von dem Weylschen Beispiel in seiner Annalenarbeit[1]), wo die Weltfunktion außer der Größe l, der bei mir $\mathfrak{f}^2$ entspricht, einen linear von $\mathfrak{F}$ abhängenden Ausdruck enthält.

Anders liegt die Sache, wenn in Gleichung (25) die Konstante h gleich 0 gesetzt wird, was auch $\mathfrak{R} = 0$ zur Folge hat. In diesem Falle würde der Ansatz (26) für die Weltfunktion natürlich auch k gleich 0 werden lassen; das gleiche würde aber auch für jeden anderen Ansatz von $\mathfrak{W}$ gelten, der $\mathfrak{R}$ in geringerem als ersten Grade enthält. Träte dagegen $\mathfrak{R}$ nur in höherer als erster Ordnung in $\mathfrak{W}$ auf, so wäre umgekehrt $\frac{1}{k} = 0$; wäre $\mathfrak{R}$ dagegen in der ersten und höheren Potenzen vorhanden, so würde $\mathfrak{A}$ konstant werden. Dabei ist stets zu bedenken, daß die Weltfunktion vom ersten Grade in $\mathfrak{R}^2$ und $\mathfrak{A}^{-2}$ sein muß. Der letzte Fall, daß $\mathfrak{A}$ konstant ist, ist natürlich sofort zu verwerfen, weil dann alle Gravitationserscheinungen verschwinden. Anders ist es mit den beiden ersten Fällen, die an sich wohl erörterungswert erscheinen; doch ist es wenig wahrscheinlich, daß $\frac{1}{k}$, d. h. $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}$ den Wert 0 oder ∞ annehmen sollte. Immerhin erlaubt gerade der Fall $k = 0$ eine weitgehende Durchrechnung des Problems und soll daher im nächsten Teil gesondert behandelt werden.

Sieht man zunächst also davon ab, $h = 0$ zu setzen, so ergeben sich aus dem Gleichungssystem (17) oder (22) und der Eichgleichung, die hier wegen (24) und (25) auf die Form

$$\text{Div Grad lg } g_{00} = \frac{h}{g_{00}^3} \tag{29}$$

führt, außerdem zwei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{d \lg (g_{00} g_{11})}{dr} &= \frac{3}{2} r \left(\frac{d \lg g_{00}}{dr}\right)^2 \\ \frac{1}{g_{11}} - 1 + \frac{r}{2 g_{11}} \frac{d \lg \frac{g_{00}}{g_{11}}}{dr} &= \frac{h}{2} \frac{r^2}{g_{00}^3}. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

[1]) H. Weyl, Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. **59**, 101, 1919; vgl. dazu meine Bemerkung in „Die Eichinvarianz usw.", a. a. O. S. 164 f.

Diese enthalten zusammen mit Gleichung (29) nur zwei Unbekannte g_{00} und g_{11}; in der Tat läßt sich aus je zwei von diesen drei Gleichungen die dritte herleiten. Schafft man g_{11} heraus, so erhält man für g_{00} die Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$2 + 2\frac{r}{g_{00}}\frac{dg_{00}}{dr} - \frac{3}{2}\frac{r^2}{g_{00}^2}\left(\frac{dg_{00}}{dr}\right)^2$$
$$= \left[2\frac{r}{g_{00}}\frac{dg_{00}}{dr} - \frac{3}{4}\frac{r^3}{g_{00}^3}\left(\frac{dg_{00}}{dr}\right)^3 + \frac{r^2}{g_{00}}\frac{d^2g_{00}}{dr^2}\right]\cdot\left[\frac{2}{h}\frac{g_{00}^3}{r^2} + 1\right]. \quad (31)$$

Setzt man

$$v = 3\lg g_{00} - 2\lg r, \quad (32)$$

so ergibt sich daraus die einfachere Gleichung

$$\frac{1}{1 + \frac{2}{h}e^v} = -\frac{2v''}{(v'-4)(v'+4)} + \frac{v'+2}{6}, \quad (33)$$

wobei die Striche Ableitungen nach $\lg r$ bedeuten. Selbstverständlich kann man durch die Einsetzung

$$w = \frac{1}{v'} = \frac{d\lg r}{dv} \quad (34)$$

die Ordnung der Differentialgleichung auf Eins erniedrigen

$$\frac{1}{1 + \frac{2}{h}e^v} = \frac{2\frac{dw}{dv}}{w(1-4w)(1+4w)} + \frac{1+2w}{6w}, \quad (35)$$

aber eine Integration dieser Gleichung in geschlossener Form scheint mir außer für $h = 0$ oder ∞ nicht möglich. Ich behalte mir vor, aus der Entwicklung dieser Differentialgleichungen in einer späteren Arbeit weitere Schlüsse zu ziehen.

V. Teil. Durchrechnung des Sonderfalles $\mathfrak{R} = 0$. Die Integration der Differentialgleichungen gelingt in geschlossener Form für $h = 0$ oder ∞. Der letzte Fall hat keine Bedeutung, da dann auch $\mathfrak{R}$ unendlich werden und die Raumzeitmannigfaltigkeit unendlich stark gekrümmt sich auf einzelne Punkte reduzieren müßte. Ist dagegen $h = \mathfrak{R} = 0$, so ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung (31):

$$g_{00}^2 + \frac{2c_1}{c_2 r}\sqrt{g_{00}} - \frac{1}{c_2^2} = 0, \quad (36)$$

in der c_1 und c_2 willkürliche Konstanten sind. Da die Krümmung verschwindet, kann r bis ins Unendliche wachsen, und es wird dann

$g_{00} = \frac{1}{c_2}$; daher ist es zweckmäßig, diesen Wert gleich 1 zu setzen, also Gleichung (36) die Gestalt zu geben:

$$g_{00}^2 + 2\frac{c_1}{r}\sqrt{g_{00}} - 1 = 0. \tag{37}$$

Um in Übereinstimmung mit den bekannten Gravitationstheorien zu bleiben, hat man c_1 den Wert $2\varkappa M$ zu geben, wo $\varkappa$ die Gravitationskonstante [1]) und M die felderzeugende Masse ist:

$$g_{00}^2 + \frac{4\varkappa M}{r}\sqrt{g_{00}} - 1 = 0. \tag{38}$$

Ist g_{00} aus dieser Gleichung vierten Grades bestimmt, so erhält man g_{11} aus

$$g_{11} = \left(\frac{4 g_{00}}{1 + 3 g_{00}^2}\right)^2. \tag{39}$$

Würden diese Gleichungen das Feld im Einkörperproblem beherrschen, so wäre es möglich, die Metrik von $r = 0$ bis ∞ fortzusetzen; beide Fundamentalkomponenten bleiben stets endlich; g_{00} wächst beständig von 0 bis 1, g_{11} wächst ebenfalls von 0 an, erreicht schon für $r = \frac{3}{2}\varkappa M\sqrt{3}$ den Wert 1, wächst dann weiter bis zum Werte $\frac{4}{3}$ bei $r = 2\varkappa M\sqrt[4]{27}$, um dann wieder bis 1 bei $r = \infty$ abzunehmen. Abgesehen von der Umgebung des Poles zeigen also beide Komponenten das gleiche Verhalten wie in der Einstein-Schwarzschildschen Lösung des Einkörperproblems: entwickelt man sie in Reihen steigender Potenzen von r^{-1}, so zeigt sich bei g_{00} Übereinstimmung bis zum quadratischen, in g_{11} bis zum Gliede erster Potenz. Das genügt gerade [2]), um in bezug auf die drei bekannten Wirkungen der Einsteinschen Gravitationstheorie, Perihelwanderung, Lichtstrahlkrümmung und Rotverschiebung diese Theorie mit der hier entwickelten Lösung gleichbedeutend erscheinen zu lassen. Es erscheint dies insofern nicht verwunderlich, als auch die Ausgangsgleichungen für unsere Lösung bis auf eine dieselben sind wie bei Einstein. Während nämlich alle sonstigen Komponenten des verjüngten Riemannschen Krümmungstensors verschwinden, ergibt sich [vgl. Gleichung (17), (29) und (30) für $h = 0$]

$$K_{11} = -\frac{3}{2}\left(\frac{d \lg g_{00}}{d r}\right)^2.$$

[1]) Das heißt die gewöhnliche Gravitationskonstante dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit, also der Wert $0{,}74 \cdot 10^{-28}\ \mathrm{g^{-1}\,cm}$. Die Größe $\varkappa M$ ist der sogenannte Gravitationsradius.

[2]) Vgl. meine Arbeit „Das kugelsymmetrische Gravitationsfeld usw.", Ann. d. Phys. **64**, 577, 1921, auf S. 595 ff.

Es ist nicht unwichtig, darauf hinzuweisen, daß der hier gewählte Ansatz $k = 0$ nicht notwendig das Verschwinden der elektromagnetischen Erscheinungen zur Folge hat. Aus den Feldgleichungen (14) des Elektromagnetismus würde sich ergeben

$$\text{Div Grad lg } \mathfrak{A} = 0,$$

und die Gravitationsgleichungen (14) würden sich reduzieren auf

$$K_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial \lg \mathfrak{A}}{\partial x^\sigma} = g_{\varrho\sigma}\cdot\frac{\mathfrak{R}}{4}$$

[Gleichung (22)]. Im kugelsymmetrischen Falle ergibt sich nach (20):

$$\text{Div Grad lg } g_{00} = \frac{1}{r^2}\left[\frac{2}{g_{11}} - 2 + \frac{r}{g_{11}}\frac{d \lg \frac{g_{00}}{g_{11}}}{dr}\right], \tag{40$_1$}$$

$$\text{Div Grad lg } \mathfrak{A} = 0, \tag{40$_2$}$$

$$\frac{d \lg (g_{00} g_{11})}{dr} = \frac{3}{2} r \left(\frac{d \lg \mathfrak{A}}{dr}\right)^2. \tag{40$_3$}$$

Aus (40$_2$) folgt zunächst, wenn n eine Konstante ist:

$$\frac{d \lg \mathfrak{A}}{dr} = r^{-2}\cdot\sqrt{\frac{g_{11}}{g_{00}}}\cdot\sqrt{\frac{2}{3}\,n}, \tag{41$_1$}$$

Darauf aus (40$_3$):

$$\frac{d \lg (g_{00} g_{11})}{dr} = \frac{n}{r^3}\cdot\frac{g_{11}}{g_{00}}. \tag{41$_2$}$$

Eliminiert man aus dieser und Gleichung (40$_1$) die Größe g_{11}, so ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$u' + \frac{u'' - 2u'u'' - u'''}{2 + u' - u'^2 - u''} = \frac{n(u' - \frac{1}{2}u'^2 - \frac{3}{2}u'')}{2e^{u + 2\lg r} + n(1 - \frac{1}{2}u')}, \tag{42}$$

worin u für $\lg g_{00}$ gesetzt ist und die Striche Differentiationen nach $\lg r$ bedeuten. Auf die allgemeine Lösung dieser Gleichung einzugehen, behalte ich mir wieder für später vor, behandle jetzt nur den Fall, daß die Konstante n gleich 0 wird. Dann führt die Gleichung (41$_2$) im Verein mit (40$_1$) auf den Einstein-Schwarzschildschen Fall. In der Tat ergibt auch die Differentialgleichung (42) jetzt die Lösung:

$$g_{00} = c_1 + \frac{c_2}{r} + c_3 r^2, \tag{43$_1$}$$

die für $c_1 = 1$, $c_2 = -2\varkappa M$ und $c_3 = 0$ in jenen Fall übergeht. Wegen (41$_2$) ist dann

$$g_{11} = c_1 \cdot g_{00}^{-1} (= g_{00}^{-1}) \tag{43$_2$}$$

und wegen (41_1):

$$\varphi_0 = c_4 \cdot \sqrt{g_{00}}. \qquad (43_3)$$

Auch diese drei Gleichungen stellen ebenso, wie (38) und (39) für ein konstantes φ_0 gelten, eine Lösung der Feldgleichungen dar, wenn die Konstante k verschwindet. Beide Lösungen schließen sich eng an die Einstein-Schwarzschildsche an, und so wird das wohl allgemein gelten, solange $k = 0$ ist.

Aber obgleich diese Lösungen an sich wohl erörternswert sind, kann doch der Ansatz $k = 0$ nicht befriedigen. Denn was soll man, da $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} = \frac{1}{k}$ gesetzt wurde, mit einem unendlich großen $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}$ anfangen, besonders in den zur Herleitung der Feldgleichungen (13) und (14) nötigen ursprünglichen Fassungen (8) und (9)? Und dann würde $k = 0$, wie Gleichung (16) lehrt, gerade das Verschwinden der elektromagnetischen Wirkungen bedeuten, wenn man nicht auch die Konstante b in dieser Gleichung gleich 0 setzen will, wodurch diese aber eine unbestimmte Gestalt erhält. Nein, die wirklich in der Welt gegebene Lösung der Feldgleichungen gilt für ein von 0 verschiedenes k, das sehr wahrscheinlich eng mit dem Verhältnis von Masse m und Ladung e des Elektrons zusammenhängt. Es ist vorauszusehen, daß dann auch die Krümmung $\mathfrak{R}$, die mit k durch die Eichgleichung

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} = \frac{1}{k} \qquad (12)$$

verbunden ist, nicht mehr verschwindet. Das wird natürlich erst sicher, wenn man sich für die Gestalt der Weltfunktion $\mathfrak{W}$ entscheidet. Die Durchrechnung der obigen speziellen Fälle war für

$$\mathfrak{W} = \sqrt{\mathfrak{R}\,\mathfrak{A}^{-3}}, \quad \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} = \frac{1}{k} = \frac{1}{2\sqrt{\mathfrak{R}\,\mathfrak{A}^3}}, \quad \mathfrak{R} = \frac{k^2}{4\,\mathfrak{A}^3} \qquad (26)$$

erfolgt. Man kann nun diesen für jene besonderen Fälle vorgeschriebenen Ansatz für die Allgemeinheit übernehmen, zumal da er trotz seiner etwas seltsamen Gestalt darauf hinausläuft, die Weltfunktion proportional $\mathfrak{R}$ zu setzen, wie dies oben gezeigt worden ist. Selbstverständlich müßte hierzu noch ein Glied gefügt werden, das von den Skalaren $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ abhängt, wenn man nicht die Elektrizitätsdichte überall identisch verschwinden lassen will. Geschieht das in der Weise, daß ein Summand $\alpha\,\mathfrak{f}^2$ hinzugesetzt wird (ähnlich wie bei Weyl), so erübrigt sich die Berücksichtigung von $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$, und das ist wohl die einfachste Art, die Weltfunktion

zu ergänzen. Man erhielte also im allgemeinen Falle, wobei α eine Konstante bedeutet:

$$\mathfrak{W} = \sqrt{\Re \mathfrak{A}^{-3}} + \alpha \mathfrak{f}^2, \quad \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Re} = \frac{1}{2\sqrt{\Re \mathfrak{A}^3}} = \frac{1}{k}. \tag{44}$$

Die Lösung des Problems für diesen Ansatz, wie sie für den kugelsymmetrischen Fall in den Gleichungen (20) vorbereitet ist, weiterzuführen, behalte ich mir für später vor.

Schlußbemerkung.

Unsere Theorie, die sich aus der Weylschen entwickelt hat, aus der sie den Gedanken der veränderlichen Eichung und die sich daran schließenden Folgerungen übernimmt, unterscheidet sich von ihr im wesentlichen durch die veränderte Deutung, die sie der linearen Differentialform $\varphi_\varkappa dx^\varkappa$ gibt. Sie vermeidet damit den Begriff der Nichtintegrabilität der Streckenübertragung und stellt das Differential der vereinigten Wirkungen der Elektrizität und der Gravitation, dem sie die Deutung des erweiterten Linienelementbegriffs gibt, in den Mittelpunkt der Betrachtung. Während damit die Streckenmessung zu einer reinen Ortsfunktion gemacht wird, erscheint sie insofern doppelsinnig, als sie beim Umkehren des Maßstabes im allgemeinen verschieden ausfällt, so daß die Strecke AB nicht mehr ohne weiteres gleich BA ist. In den Richtungen, die auf dem elektrischen Potentialvektor $\varphi_\varkappa$ senkrecht stehen, fällt diese Unterscheidung fort; sie wirkt sich voll in der Richtung dieses Vektors aus und gibt damit Anlaß zu der Nichtumkehrbarkeit des Zeitablaufs.

Über die Dissoziation der Stickstoffmoleküle durch Elektronenstoß.

Von V. Kondratjew aus Leningrad (z. Zt. Göttingen).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1926.)

Es wird gezeigt, daß Stickstoffmoleküle durch Elektronenstoß in einem Akt in angeregte Atome zerfallen können. Die für das erste Auftreten der Atomlinien notwendige Spannung von 32 ± 2 Volt wird unter Benutzung spektroskopischer Daten dem Elementarprozeß eines Zerfalls $N_2 \rightarrow N' + N'$ (oder $\overset{+}{N}$) zugeschrieben.

Während man durch Elektronenstoß die Schwingungs- und Rotationsenergie von Molekülen, wenn überhaupt, so nur unwesentlich vergrößern kann, solange das Elektronensystem des Moleküls im Normalzustande bleibt, ist es möglich, gleichzeitig mit der Anregung eines oder mehrerer Elektronen die Schwingungsenergie eines Moleküls wesentlich zu vergrößern. Es besteht kein Zweifel darüber, daß in den Fällen, in denen ein Molekül durch Lichtabsorption in einem Akt zur Dissoziation gebracht werden kann, es auch durch Elektronenstoß in seine Atome zerlegt werden kann. Dabei wird, wie bei der Einwirkung des Lichtes, wieder mindestens eines der Atome angeregt sein. Blackett und Franck[1]) haben nachgewiesen, daß Wasserstoffmoleküle durch einen Elektronenstoß in einem Elementarakt in ein angeregtes und ein normales Atom zerlegt werden können. In einer neuerdings erschienenen Arbeit von Witmer[2]) ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß ein angeregtes Wassermolekül unter Lichtemission in zwei normale Atome zerfallen kann. Man muß daraus schließen, daß auch im Gegensatz zu der Vermutung von Blackett und Franck bei Lichtabsorption ein Zerfall des Wasserstoffs in ein normales und ein angeregtes Atom stattfinden kann. Die Analogie zwischen Elektronenstoß und Lichteinwirkung ist dann noch stärker als man angenommen hatte. Da nach Franck[3]) nur dann mit der Anregung einem Molekül viel Schwingungsenergie durch Lichtabsorption übertragen werden kann, wenn durch den Prozeß der Anregung die Bindung sich wesentlich lockert, so sollte auch bei Anregung durch Elektronenstoß nur dann die Anregung mit merklicher

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925.

[2]) Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926.

[3]) Trans. Faraday Soc. **21**, 1925; ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; siehe ferner K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **35**, 490, 1926; sowie H. Sponer und R. T. Birge in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

Ausbeute zur Dissoziation führen, wenn diese Vorbedingung erfüllt ist. Beim Wasserstoff ist das sehr stark der Fall. Beim Stickstoff, bei dem das optische Bandensystem gut untersucht ist, ist dagegen bekannt, daß die Größe der Schwingungsquanten und damit die Stärke der Bindung nicht sehr stark vom Anregungszustande abhängig ist. Hiermit steht im besten Einklang, daß bei dem Prozeß der Lichtabsorption und -emission sich der Betrag an Schwingungsquanten im Endzustand gegenüber dem Anfangszustand nickt stark ändert[1]). Wenn im gewöhnlichen Entladungsrohr sehr viel Schwingungsenergie übertragen würde, so würde man als Anfangszustand für die Emission sehr stark schwingende angeregte Moleküle erwarten müssen. Da aber, wie die Analyse des Stickstoffbandenspektrums zeigt, das nicht der Fall ist, so muß man schließen, daß auch hier zwischen Anregung durch Elektronenstoß und Licht die oben erwähnte Analogie besteht. Man hat also offenbar beim Stickstoff nicht denselben Vorgang wie beim Wasserstoff, Zerlegung des Moleküls in ein angeregtes und ein normales Atom, in Betracht zu ziehen. Nach den Vorstellungen über Molekülbau wird man es verständlich finden, daß beim Stickstoff mehr Elektronen als zwei an der Bindung wesentlich beteiligt sind[2]), und hierin den Grund sehen, daß auch die Anregung bzw. völlige Wegnahme eines Elektrons die Stärke der Bindung nicht größenordnungsmäßig verändert[3]). Nach H. Sponer[4]) ist die Dissoziationsarbeit des normalen Stickstoffmoleküls 11,4, die des Stickstoffmolekülions etwa 7 Volt.

Wenn die geschilderte Deutung der oben erwähnten Tatsachen zu Recht besteht, so entsteht die Frage, ob es möglich ist, eine Dissoziation eines Stickstoffmoleküls durch Elektronenstoß hervorzurufen, wenn gleichzeitig mehrere Elektronen in einen höheren Quantenzustand übergehen

---

[1]) Siehe hierüber auch die Theorie von Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924, der den Prozeß der Übertragung von Schwingungsenergie, die mit einem Elektronenübergang gekoppelt ist, aus der Überlagerung der Schwingungsperioden über die Perioden der Elektronenbewegung ableitet.

[2]) Mulliken, Mecke, Hund, Birge, Lewis.

[3]) Daß trotzdem in Entladungsrohren auch bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten unter Umständen Stickstoffspektren auftreten, spricht nicht gegen die Unmöglichkeit einer Dissoziation durch Elektronenstoß in einem Elementarakt. Wenn wir von den weiter unten zu besprechenden, durch höhere Elektronengeschwindigkeiten hervorgerufenen Effekten absehen, ist naturgemäß eine Dissoziation möglich, wenn angeregte Stickstoffmoleküle, ehe sie ausstrahlen, Zusammenstöße mit anderen Molekülen oder Atomen machen. Siehe hierüber H. Sponer, Lewis, Hughes, Compton (Phil. Mag. **1**, 512, 1925), D. Duncan (Astrophys. Journ. **62**, 145, 1925).

[4]) ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

bzw. abgetrennt werden. Eine ungefähre Festlegung der Elektronengeschwindigkeit, bei der ein solcher Prozeß stattfindet, läßt dann Rückschlüsse darauf zu, welche Elektronenübergänge an diesem Elementarprozeß beteiligt sein müssen. Aus diesem Grunde wurde in ähnlicher Weise, wie es Blackett und Franck beim Wasserstoff gemacht haben, das Vorkommen eines solchen Prozesses im Stickstoff untersucht Der Versuch bestand darin, daß festgestellt wurde, bei welchen Elektronengeschwindigkeiten neben dem Bandenspektrum des Stickstoffs Stickstoffatomlinien spektroskopisch beobachtet werden konnten, wobei unter solchen Bedingungen gearbeitet wurde, daß einmal angeregte Moleküle während ihrer Lebensdauer keine Zusammenstöße machen. Ferner durften keine Stickstoffatome im Gase in einer solchen Konzentration sich finden, daß ihre direkte Anregung durch Elektronenstoß für das Auftreten der Atomlinien verantwortlich gemacht werden könnte. Das wurde erreicht, indem man Elektronen von einer Oxydkathode aussenden ließ und sie durch variable Spannungen beschleunigte. Dann ließ man sie mit der erworbenen Geschwindigkeit in einen mit Metall umgebenen feldfreien Raum eintreten und beobachtete die hierdurch bewirkte Lichtanregung spektroskopisch. Man muß annehmen, daß Stickstoffatome gerade wie H-Atome an Metallwänden okkludiert werden, da Stickstoff, wie Hughes[1]) gezeigt hat und auch im Gang dieser Arbeit sehr stark in Erscheinung tritt, einen ähnlichen cleaning up Effekt zeigt wie Wasserstoff.

Wurde der Stickstoffdruck so niedrig gewählt, daß die freie Weglänge vergleichbar den Dimensionen des Metallgefäßes war, so sollte eine Anreicherung der Stickstoffatome hierdurch ausgeschlossen sein. Bei den meisten Versuchen wurde, um noch sicherer zu sein, mit stark strömendem Gas (bis zu 2 bis 3 m in der Sekunde) gearbeitet, während der Druck zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ mm variiert wurde. Bei den Versuchen mit strömendem Gas geschah die spektroskopische Beobachtung in einem durch zwei Metallplatten begrenzten feldfreien Raum. Bei den Versuchen mit ruhendem Gas wurde der Stickstoff meistens durch Erhitzung von Natriumacid entwickelt, das vorher stundenlang bei der Temperatur von beinahe 270° C unter ständigem Pumpen vorerhitzt wurde. In einigen Fällen wurde der Stickstoff auch durch die Einwirkung von Bromwasser auf Ammoniaklösung gewonnen. Das Gas wurde in diesem Falle mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei den

[1]) Phil. Mag. **41**, 778, 1921.

Versuchen mit dem stark strömenden Gas, bei denen es nicht so notwendig war, die Vergiftung der Wände durch große Sauberkeit zu vermeiden, wurde der Stickstoff aus einer Druckbombe entnommen. Die beschleunigende Spannung der Elektronen wurde zwischen den Grenzen 20 und 80 Volt variiert. Bei den Versuchen im ruhenden Gas traten außer Stickstoffbanden und Stickstofflinien (letztere erst bei höheren Voltgeschwindigkeiten) manchmal auch die im Schweif der Kometen sich findenden Banden des Kohlenoxydions auf. Die Druckvariation wurde bei strömendem Gas erreicht, indem zwischen Beobachtungsrohr und Reservoir eine Glaskapillare variablen Widerstandes nach der von J. Hopfield[1]) beschriebenen Anordnung eingebaut wurde. Eine große Pumpgeschwindigkeit wurde erreicht durch die Benutzung des großen Modells der Metallgaedepumpe. Das Leuchten des Elektronenstrahles im feldfreien Raum wurde mit einem Steinheilschen Glasspektographen (große Type, Apertur 1 : 3) photographiert. Da es besonders auf die Spektralgegend im Blau und Violett ankam, wo die meisten Stickstofflinien liegen, wurden Hauffsche Ultrarapidplatten benutzt. Der im sichtbaren Gebiet liegende Teil des Bogenlinienspektrums des Stickstoffs ist bekannt durch die Untersuchungen von Merton und Pilley[2]). Die von ihnen beobachteten Linien sind von Kiess[3]) zum Teil in ein Serienspektrum eingeordnet worden, wobei die Absolutwerte der Terme aus Untersuchungen von Hopfield und Leifson[4]) über das Bogenspektrum des Stickstoffatoms im Schumanngebiet übernommen wurden. Als ein Beispiel des Auftretens der Stickstoffatomlinien neben dem Bandenspektrum sei auf das Spektogramm der Figur 1 hingewiesen, das den Spektralbereich zwischen 3850 und 4800 Å zeigt. Die Elektronengeschwindigkeit betrug dabei 80 Volt, der Druck 10^{-2} mm; das Gas strömte in diesem Versuch nicht. Man sieht außer den Banden der zweiten positiven Gruppe und den negativen Stickstoffbanden sowie schwach vorhandenen Kohlenoxydbanden auch Stickstoffatomlinien, die mit Strichen im Spektogramm markiert sind. Es handelt sich um die Bogenlinien: $\lambda\lambda$ 3952, 3957, 4011, 4100, 4110, 4114, 4138, 4145, 4151, 4166, 4358, 4660 und 4670 Å — ferner trat die Funkenlinie λ 3995 Å. auf.

Nach den oben ausgeführten Überlegungen können hierbei durch die Elektronen nur Stickstoffmoleküle getroffen werden, die durch den

[1]) Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 391, 1926.
[2]) Proc. Roy. Soc. **107**, 411, 1925.
[3]) Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 1, 1925.
[4]) Astrophys. Journ. **58**, 62, 1923.

Elektronenstoß in einem Elementarprozeß die angeregten Stickstoffatome liefern. Noch sicherer wird diese Aussage dadurch, daß man die Intensität der Stickstoffatomlinien mit derjenigen von Stickstoffbandenlinien in Abhängigkeit vom Druck vergleicht. Es zeigt sich, daß das Verhältnis konstant blieb, selbst wenn der Druck zwischen den Grenzen etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mm und $2 \cdot 10^{-2}$ mm variiert wurde. Das Intensitätsverhältnis blieb auch dasselbe, wenn statt mit dem ruhenden Gase mit dem stark strömenden Gas bei höheren und bei niéderen Drucken gearbeitet wurde. Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, wieviel Elektronen des Stickstoffmoleküls angeregt werden müssen, um einen Zerfall unter gleichzeitiger Anregung zu erhalten, wurde die Elektronengeschwindigkeit variiert. Es zeigt sich, daß bei einer schrittweise vorgenommenen Er-

Fig. 1.

niedrigung der Elektronengeschwindigkeit von 80 Volt bis zu etwa 35 Volt die Atomlinien bestehen bleiben und keine merkliche relative Intensitätsänderung zu den Bandenlinien erfuhren. Dagegen verschwindet, sobald man von einer Elektronengeschwindigkeit von etwa $34^1/_2$ Volt zu einer von 30 Volt übergeht, das ganze Linienspektrum. Die folgende Tabelle mag einen Anhaltspunkt für die Abhängigkeit der Stärke der Atomlinien von der Spannung geben. Da die Elektronengeschwindigkeit durch Anfangsgeschwindigkeit und Kontakt-Potentialdifferenzen usw. verändert sein könnte, wurde zur Eichung die bekannte Anregungsspannung der negativen Stickstoffbanden etwa 19,5 Volt benutzt. Übrigens unterschied sich die so festgestellte Elektronengeschwindigkeit von der aus der angeregten Spannung sich ergebenden praktisch nicht. Bei der angelegten Spannung von 19,5 Volt waren die negativen Stickstoffbanden gerade eben noch festzustellen.

Spannung	$p \cdot 10^3$ mm Hg	Expositionszeit	$\lambda\lambda$
38	7	3h 40′	4100, 4138 4110, 4145 4114s, 4151
~ 34,5	6	10	4100, 4110, 4145s 4114s, 4151
~ 30	4,5	14 30	—
~ 27,5	4	20	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, fehlt bei 34,5 Volt die Linie λ 4138 Å. Der Grund ist darin gelegen, daß diese Linie schwer nachzuweisen ist, da sie in eine Kante des zweiten positiven Bandenspektrums hineinfällt. Daß nicht die allmählich abnehmende Intensität der Linien für ihr Verschwinden zwischen 34,5 und 30 Volt verantwortlich ist, geht am besten hervor aus einem Vergleich der Intensität der stärksten Atomlinie dieses Spektralbereiches λ 4151 Å mit der Intensität der negativen Bandenkanten bei λ 3884 Å. Noch bei 34,5 Volt ist diese Kante schwächer als die Linie, dagegen ist sie bei 30 Volt noch sehr deutlich, während die Linie 4151 völlig verschwunden ist. Man wird daher schließen dürfen, daß Elektronen von 32 ± 2 Volt Geschwindigkeit beim Auftreffen auf Stickstoffmoleküle angeregte Stickstoffatome in einem Elementarakt bilden können. Da die Anregungsspannung der Atomlinie λ 4100 Å ($P_1 - D_2$ des Dublettsystems) bekannt ist (sie beträgt nach Kiess etwa 10,2 Volt) und die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls ebenfalls bekannt ist (die Anregungsspannung der intensiven Linien λ 4151 Å ist leider noch nicht bekannt), so können wir diese Daten und die oben festgestellte Mindestspannung zur Anregung der Atomlinien, wenn man von Molekülen ausgeht, benutzen, um über den Elementarprozeß eine Aussage zu machen. Würden wir einen Zerfall eines Stickstoffmoleküls in ein angeregtes und ein normales Atom vor uns haben, was nach obigem unwahrscheinlich ist[1]), so sollte die Mindestspannung etwa 21,8 Volt betragen, denn:

$$N_2 = N + N' - 21{,}8 \text{ Volt.} \qquad (1)$$

Ein Zerfall in zwei angeregte Atome würde unter Benutzung derselben Daten 32 Volt ergeben:

$$N_2 = N' + N' - 32 \text{ Volt.} \qquad (2)$$

Ein Zerfall in ein angeregtes Atom, ein Atomion und ein freies Elektron würde eine Mindestenergie von 34 Volt gebrauchen, da die Ionisierungsspannung des Atoms nach Kiess 12,2 Volt beträgt (siehe Sponer, Naturwiss. **14**, 275, 1926):

$$N_2 = N' + N^+ + e - 34 \text{ Volt.} \qquad (3)$$

Vergleiche man diese Daten mit der oben bestimmten Anregungsspannung 32 ± 2, so sieht man, daß man zwischen dem zweiten und dritten Prozeß nicht unterscheiden kann, da weder die Genauigkeit, mit der die Mindest-

[1]) Zwar haben Hogness und Lunn (Phys. Rev. **26**, 786, 1925) die Dissoziation der Stickstoffmoleküle schon bei etwa 24 Volt gefunden, doch findet allem Anschein nach diese Dissoziation nur bei den Zusammenstößen statt.

anregungsspannung in dieser Arbeit bestimmt wurde, noch auch die Genauigkeit der in die Gleichung eingehenden Daten hierzu genügt. Dagegen kann man auch aus diesen Beobachtungen den oben schon aus theoretischen Gründen als unwahrscheinlich hingestellten Prozeß 1 ausschalten. Wir möchten glauben, daß zum mindesten bei den größeren Elektronengeschwindigkeiten der mit der Ionisation eines Atoms verknüpfte Prozeß der bevorzugte ist. Als Resultat der Arbeit ergibt sich daher, daß durch Elektronenstoß ein Zerfall eines Moleküls zu erzielen ist, wenn zum mindesten zwei Elektronen des Moleküls gleichzeitig zu einem Quantensprung angeregt werden.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. J. Franck meinen Dank für die Erlaubnis, in seinem Intitut zu arbeiten, sowie für die Anregung zu dieser Arbeit und die bei ihrer Ausführung erteilten Ratschläge aussprechen. Den Herren G. Cario, O. Oldenberg und L. A. Sommer bin ich gleichfalls für ihr freundliches Entgegenkommen zu Dank verpflichtet.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, Juni 1926.

Zur Perihelienfrage.

Von G. v. Gleich.

(Eingegangen am 25. Juni 1926.)

Es wird darauf hingewiesen, daß der Betrag der Perihelstörung keineswegs unbedingt gesichert ist und daß hierfür die Mängel der Methoden verantwortlich sein können. Mit den Zahlen von Stockwell (1870) wird die theoretische Störung um rund 15″ größer, so daß mit Grossmanns Beobachtungsdiskussion und mit der kinetischen Theorie der Masse die bisherige Unstimmigkeit restlos zum Verschwinden gebracht werden kann.

Die säkulare Perihelstörung der Planeten, früher ausschließlich eine astronomische Frage, ist durch die Entwicklung der Ätherphysik mit einem Male von grundsätzlicher Bedeutung für die Physik geworden. Die letztere aber hat meines Wissens niemals sorgfältig in Betracht gezogen, wieweit die von der Astronomie gelieferten Zahlen wirklich gesichert sind. Nun darf bekanntlich die theoretische säkulare Perihelstörung, wie besonders seit H. Poincarés grundlegenden Arbeiten[1]) über die neuere Himmelsmechanik klar geworden ist, vom strengen Standpunkt aus kaum als eine absolute Realität betrachtet werden, sondern nur als das Erzeugnis des gewählten Integrationsverfahrens. So wie diese Störung von U. J. J. Leverrier und S. Newcomb vorliegt, beruht sie auf der Methode der Variation der Konstanten und der rechnerischen Abtrennung des sogenannten säkularen Teils der Störungsfunktion. Es liegt aber rein an der Methode, daß die Abweichungen der gestörten Planetenbahn von der festen Keplerellipse teilweise aus den periodischen Gliedern der sie darstellenden Fourierreihen heraustreten und als Ausdrücke erscheinen, die der Zeit proportional sind. („Säkulare Störungen“ im Gegensatz zu den „periodischen“.) Wie stark wir uns durch dieses Verfahren der „wirklichen“ Bahn annähern und was im Grunde genommen diese „wirkliche Bahn“ ist, das läßt sich angesichts der erheblichen analytischen Schwierigkeiten des Dreikörperproblems, das im Sonnensystem sich mindestens zu einem Neunkörperproblem erweitert[2]), nicht mit Bestimmtheit sagen.

---

[1]) Insbesondere: Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste. Paris 1892 bis 1899.

[2]) Es liegt auf der Hand, daß bei den heutigen Atommodellen mit zunehmender Zahl der Elektronen, die den Kern umkreisen, die Verhältnisse noch weit verwickelter werden.

Die vorläufige Annäherung an die wahre Bahn, die wir durch Anbringung der säkularen Störungen an die klassische Keplerellipse zu erzielen vermögen, nennen wir heute nach H. Gyldéns Vorgang im allgemeinen eine „intermediäre Bahn". Es liegt aber in der Natur des Problems, daß man bei seiner Behandlung verschiedenartige[1]) intermediäre Bahnen wählen kann. Auch leuchtet ohne weiteres ein, daß periodische Störungen von sehr langer Periode für unsere Beobachtungen, die sich, soweit ihre Genauigkeit ausreicht, nur auf einen sehr kleinen Teil der Periodendauer erstrecken, denselben Eindruck machen müssen, wie säkulare Störungen. Eine scharfe Trennungslinie zwischen langperiodischen und säkularen Gliedern gibt es in der Praxis der Wahrnehmung nicht. Ja, vieles spricht dafür, daß es eigentliche säkulare Störungen für die Mehrzahl der Planetenelemente — freilich gerade das Perihel ausgenommen — gar nicht gibt. Was wir jetzt säkulare Störung nennen, ist mithin eigentlich nur ein konventioneller Begriff. C. L. Charlier schreibt daher in seinem bekannten Werke[2]) bei Erwähnung der „Unstimmigkeit" der Bewegung des Merkurperihels auf Grund seiner tiefgehenden Kenntnis des Gegenstands sehr vorsichtig: „Da indessen Abweichungen dieser Art zwischen Beobachtungen und Rechnung bei allen Störungsrechnungen kaum zu vermeiden sind, so darf man vorläufig erwarten, daß auch in diesem Falle das Newtonsche Gesetz über die Schwierigkeiten triumphieren wird und daß eine vollständigere Störungsrechnung oder verbesserte Integrationsmethoden[3]) einmal die Erklärung dieser Anomalie geben werden."

Bis in die letzten Jahre wurde nach S. Newcomb[4]) angenommen, daß die Beobachtungen die Vorrückung des Merkurperihels für die Epoche 1850,0 zu 575,06″ im julianischen Jahrhundert liefern. Das Vertrauen in diesen Wert ist erst von E. Grossmann erschüttert worden, der statt dessen die Zahlen 571,78″, 564,43″, 555,90″ ermittelt hat[5]). Das arithmetische Mittel ist also 564″, für das ich jedoch aus naheliegenden

---

[1]) Die berühmte Methode von Gauß zur Berechnung der „Säkularstörungen" (Werke III Determinatio attractionis...) liefert eine solche intermediäre Bahn, deren Annäherung aber minder gut ist, als die der üblichen Methode.

[2]) Die Mechanik des Himmels **2**, 329, 1907.

[3]) Sperrungen von mir.

[4]) The Elements of the four inner planets... Washington 1895, vgl. auch Oppenheim, Enc. Math. Wiss. **6** B, 125, der $e\,\delta\,\tilde{\omega} = 118{,}24''$ gibt.

[5]) Astr. Nachr. **214**, 41 ff. Daß und warum die Beobachtungen des Merkur Schwierigkeiten bereiten, betont u. a. J. Bauschinger, Enc. Math. Wiss. **6** A, 891.

Gründen einen „mittleren Fehler“ nicht ansetzen möchte. E. Grossmann gibt dabei[1]) Newcombs theoretische Störungsformel wieder, nämlich

$$\delta\varpi = 527{,}0'' + 280{,}5''\,\nu^{I} + 86{,}6''\,\nu^{II} + 2{,}9''\,\nu^{III} + 152{,}6''\,\nu^{IV} + 7{,}3''\,\nu^{V} + 0{,}1''\,\nu^{VI} + 0{,}1''\,\nu^{VII} \quad (1)$$

die sich von der Leverriers[2])

$$\delta\varpi = 527{,}0'' + 280{,}5''\,\nu^{I} + 83{,}6''\,\nu^{II} + 2{,}9''\,\nu^{III} + 153{,}3''\,\nu^{IV} + 7{,}2''\,\nu^{V} + 0{,}1''\,\nu^{VI} + 0{,}1''\,\nu^{VII} \quad (2)$$

kaum unterscheidet. ν^{I}, ν^{II}, ν^{III} ... bedeuten die Korrektionen der Massen für Venus, Erde, Mars usw., die Leverrier und Newcomb etwas verschieden angesetzt haben, wobei aber nur ν^{I} und ν^{II} erheblicheren Einfluß haben können. Auch Grossmann betont, daß die übliche Ermittlungsart der Säkularstörung nur als Annäherung betrachtet werden darf.

J. Bauschinger[3]) hat vor mehr als 40 Jahren die Störungen des Merkur nach der halb analytischen, halb numerischen Methode von P. A. Hansen berechnet, aber ein direkt vergleichbares Ergebnis nicht abgeleitet. Auch er äußert sich schließlich dahin, man müsse fortfahren, die theoretischen Grundlagen der Merkursanomalie zu prüfen. Dies ist inzwischen außer durch S. Newcomb auf moderneren Wege durch P. Harzer[4]) geschehen. Seine Ergebnisse (a. a. O. S. 220) können aber ebenfalls nicht unmittelbar mit (1) und (2) verglichen[5]) werden, da die äußeren Planeten und auch Mars eliminiert, dafür aber andere hypothetische Glieder eingefügt worden sind.

Auffallenderweise ist eine weit ältere Arbeit, soviel mir bekannt, zu diesem speziellen Zweck niemals herangezogen worden. Während die Formeln (1) und (2) darauf beruhen, daß man siebenmal das Dreikörperproblem genähert löst und sodann die einzelnen Ergebnisse summiert, befaßt sich eine ältere Arbeit von J. N. Stockwell[6]), was ohne Frage einen großen Vorzug bedeutet, von vornherein gleichzeitig mit allen acht großen Planeten, und zwar nach einer von C. G. J. Jacobi[7]) ersonnenen Methode, in der die sogenannte Säkulardeterminante[8])

---

[1]) A. a. O. S. 51.

[2]) Vgl. auch J. Bauschinger, Untersuchungen über die Bewegung des Planeten Merkur, S. 9, 1884.

[3]) Siehe vorige Fußnote.

[4]) „Die säkularen Veränderungen der Bahnen der großen Planeten“ 1895 (Preisschriften der Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften, Nr. 31).

[5]) Der Faktor von ν^{I} beträgt bei ihm 284,1'', der von ν^{II} 92,9''.

[6]) Smithsonian Contributions to Knowledge **18**, 1870.

[7]) Werke **7**, 97 od. J. f. Math. **30**, 51 ff., 1846.

[8]) Vgl. z. B. Enc. Math. Wiss. **6** A, 748 ff. (K. F. Sundman).

die Hauptrolle spielt. Mit Hilfe von sehr weitläufigen Rechnungen findet Stockwell für die Exzentrizität e und das Perihel ϖ eines Planeten, folgende Formeln[1])

$$\left.\begin{aligned} e\cos\varpi &= \sum_{i=1}^{8} M_i(\cos s_i t + \beta_i), \\ e\sin\varpi &= \sum_{i=1}^{8} M_i(\sin s_i t + \beta_i). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hierbei ist nach Stockwell allgemein:

$s_1 =$	5,463803",	$\beta_1 =$	88° 0′ 38",
$s_2 =$	7,248427 ,	$\beta_2 =$	20 50 19 ,
$s_3 =$	17,014373 ,	$\beta_3 =$	335 11 31 ,
$s_4 =$	17,784456 ,	$\beta_4 =$	137 6 36 ,
$s_5 =$	0,616685 ,	$\beta_5 =$	67 56 35 ,
$s_6 =$	2,727659 ,	$\beta_6 =$	105 3 53 ,
$s_7 =$	3,716607 ,	$\beta_7 =$	28 8 46 ,
$s_8 =$	22,460848 ,	$\beta_8 =$	307 56 50 .

und speziell für den Planeten Merkur

$\log M_1$ 9,247 007−10, $\log M_4 = 7{,}202\,325-10$, $\log M_7 = 8{,}389\,058-10$,
$\log M_2$ 8,429 491−10, $\log M_5 = 4{,}886\,491-10$, $\log M_8 = 5{,}989\,005_n-10$,
$\log M_3$ 7,166 519−10, $\log M_6 = 6{,}754\,730-10$.

An diesen Konstanten ist heute vor allem zu bemängeln, daß sie mit Planetenmassen berechnet sind, die nicht mehr als genau anerkannt werden. Für die Venus hat nämlich Stockwell: $m' = 1:390\,000$, Leverrier $m' = 1:401\,848$, Newcomb: $m' = 1:406\,690$, heute gilt[2]) $m' = 1:406\,950$. Für die Erde hat Stockwell: $m'' = 1:368\,389$, Leverrier: $m'' = 1:354\,936$, Newcomb: $m'' = 1:328\,016$, heute gilt:[3]) $m'' = 1:330\,278$. Die Verbesserungen dieser beiden Massen würden die obigen Konstanten, namentlich wohl die s_i etwas ändern, Massenkorrektionen der weiter entfernten Planeten[4]) (auch etwaiger jenseits des Neptun) wenigstens in den für Merkur maßgebenden Konstanten M_i aber wohl kaum. Der Einfluß der veränderten Venusmasse (Korrektion $\nu^{\mathrm{I}} = -0{,}042$) und der veränderten Erdmasse ($\nu^{\mathrm{II}} = +0{,}116$)

---

[1]) Ich entnehme sie hier Charlier, a. a. O. **1**, 386, 1902, Formel (1).

[2]) J. Bauschinger, Enc. Math. Wiss. **6 A**, 891.

[3]) Astr. Nachr. **215**, 234, 1922.

[4]) Das geht aus der Größe der Koeffizienten in (1) hervor und dem Umstand, daß die Massen von Jupiter und Saturn schon 1870 außerordentlich genau bekannt waren.

läßt sich wenigstens genähert aus der Formel (1) oder (2) abschätzen. Die erhaltenen Änderungen — 11,7″ für Venus und + 10,1″ für Erde würden sich etwa aufheben. Genaueres ließe sich nur durch Wiederholung der mühsamen Rechnung Stockwells ermitteln. Der Einfluß der kleinen Planeten ist sehr gering; P. Harzer hat 1895 deren Gesamtmasse[1]) durch Auflösung seiner Bedingungsgleichungen zu etwa 1 : 2070100, d. h. etwa 13 Mondmassen, ermittelt. Sie könnten schätzungsweise rund 1 Bogensekunde säkular beitragen. Um etwa denselben Betrag kann die Präzessionskonstante als unsicher gelten. Aus den Stockwellschen Formeln (3) lassen sich nun offenbar nicht nur die sog. „mittleren Bewegungen" der Perihelien[2]) der meisten großen Planeten ableiten, sondern auch die augenblicklichen Bewegungen für eine bestimmte Epoche. Differentiiert man nämlich die Gleichungen (3) nach der Zeit t, multipliziert man die erste mit $-\sin\varpi$ (für 1850,0 log = 9.985180), die zweite mit $\cos\varpi$ (log = 9.409682), so erhält man durch Addition für die Epoche 1850,0 ($t = 0$) als jährliche Änderung

$$e\frac{d\varpi}{dt} = \sin\varpi \sum M_i \sin\beta_i s_i + \cos\varpi \sum M_i \cos\beta_i s_i \qquad (4)$$

Führt man die einfache Rechnung durch, so erhält man als theoretischen Wert der Perihelbewegung für die Epoche 185,0 548,53″ im Jahrhundert, zufällig fast dasselbe wie die sog. „mittlere" Bewegung, aber beinahe 15″ mehr als den theoretischen Wert von 533,84″ ± 80, den E. Grossmann[3]) nach Anbringung der plausibelsten Massenkorrektionen an die Formel (1) angenommen hat. Wenn er also schließlich mit dieser Annahme zu der Folgerung gelangt, der Widerspruch zwischen Beobachtungen und Theorie liege zwischen 29″ und 38″, so würden diese Grenzen, sobald man die Stockwellschen Konstanten für genau hält, auf nur 14″ bis 23″ herabgehen.

Unlängst habe ich darauf aufmerksam gemacht[4]), daß die einfache Hypothese der Massenveränderlichkeit 14,4″ Zusatz[5]) zu der Perihelstörung auf Grund des Newtonschen Gesetzes mit konstanten Massen

---

[1]) A. a. O. S. 231; ihre mittlere Entfernung von der Sonne ist etwa 2,70 astronomische Einheiten.

[2]) Diese mittlere Bewegung wäre für den Merkur = s_1, d. h. im Jahrhundert 546,38″. Vgl. näheres C. L. Charlier, a. a. O. **1**, 388, 1902.

[3]) A. a. O. S. 51.

[4]) ZS. f. Phys. **36**, 150, 1926. Vgl. Ann. d. Phys. **78**, 498 ff., 1925.

[5]) Bei Venus und Erde wäre der entsprechende Betrag nur rund 0,1″, bei Mars 0,2″.

bedingen würde. Entscheidet man sich für die untere Grenze[1]) Grossmanns, so wäre damit und mit Stockwells Konstanten die berühmte Unstimmigkeit restlos erklärt[2]). Wählt man die obere Grenze, so müßte man mit Charlier die Unvollkommenheit der Methoden in erster Linie als Ursache ansehen. Allein es würde sich an Stelle der früheren 43″ nur noch um 9″, also nicht einmal $^1/_{10}$ Bogensekunde jährlich handeln.

Ludwigsburg, 23. Juni 1926.

---

[1]) Die auf den Meridiankreisbeobachtungen allein beruht.

[2]) Damit soll nicht gesagt sein, daß dies tatsächlich der Fall sei, weil sich über die „Genauigkeit" von Stockwells Konstanten eben nichts Bestimmtes sagen läßt.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Isothermen von Helium, Wasserstoff und Neon unterhalb — 200°.

Von **L. Holborn** und **J. Otto.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1926.)

Früher angestellte Isothermenmessungen bis 100 Atm. wurden bei — 208° durch Beobachtungen an Helium, Wasserstoff und Neon ergänzt; ferner wurde Helium bei — 252,8° und — 258,0° untersucht. Nebst der Darstellung der Isothermen wird die Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale für die angegebenen Temperaturen abgeleitet und damit deren Beobachtungsbereich, das sich nach oben bis + 400° erstreckt, nach unten auf — 260° erweitert.

Die Messung der Isothermen[1]) wurde unter — 200° fortgesetzt. Als Piezometer, in welches die Gase bis 100 Atm. komprimiert wurden, diente dabei ein Stahlzylinder von 18 cm Länge und 1 cm innerem Durchmesser, dessen Inhalt 13,572 cm³ bei 0° betrug. Anfangs wurde ein Zylinder aus gutem Stahl benutzt, der aus dem Vollen gebohrt und an einem Ende mit einer angeschweißten Kappe versehen war. Seine Wandung, die keineswegs undicht war, erwies sich jedoch in solchem Maße porös, daß viele Stunden vergingen, bis das bei der Kompression in die Poren eingedrungene Gas nach dem Entspannen des Druckes frei wurde. Es kam deshalb ein zweites Gefäß, ein gezogenes Stahlrohr mit aufgeschweißten Endkappen, zur Verwendung, das sich gut bewährte.

Die Figur stellt die Versuchsanordnung dar. Das Piezometer P taucht in das Vakuummantelgefäß V, welches sich in einem 45 cm hohen Zylinder M aus starkem Messingblech befindet. In den Deckel D, der mit vier Schrauben ss unter Zwischenlage einer Gummischicht luftdicht aufgepreßt wird, sind eingelötet: die Platinkapillare K des Piezometers P, die Neusilberröhre R_3, in welcher die Zuleitungen des Platinthermometers W nach außen geführt werden, das Messingrohr R_4, in welchem, mit einem Gummischlauch gedichtet, der Vakuumheber H steckt und die beiden Rohre R_1 und R_2, von denen das eine mit einem Quecksilbermanometer, das andere mit einer Vakuumpumpe verbunden ist. Durch den Heber H, der durch das Ventil v unterbrochen ist, kann aus einer Vorratsflasche in das Vakuummantelgefäß flüssiger Stickstoff oder

[1]) L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **30**, 320, 1924 und **33**, 1, 1925.

flüssiger Wasserstoff eingelassen werden, die bei Atmosphärendruck oder unter dem Einfluß der Vakuumpumpe bei beliebigem Minderdruck sieden. Den Stand der Flüssigkeitsoberfläche erkennt man an dem Gegengewichtchen g des Schwimmers S, welches sich in der Glasröhre R_5 bewegt, während der Aufhängefaden in dem Metallrohr R_4 läuft.

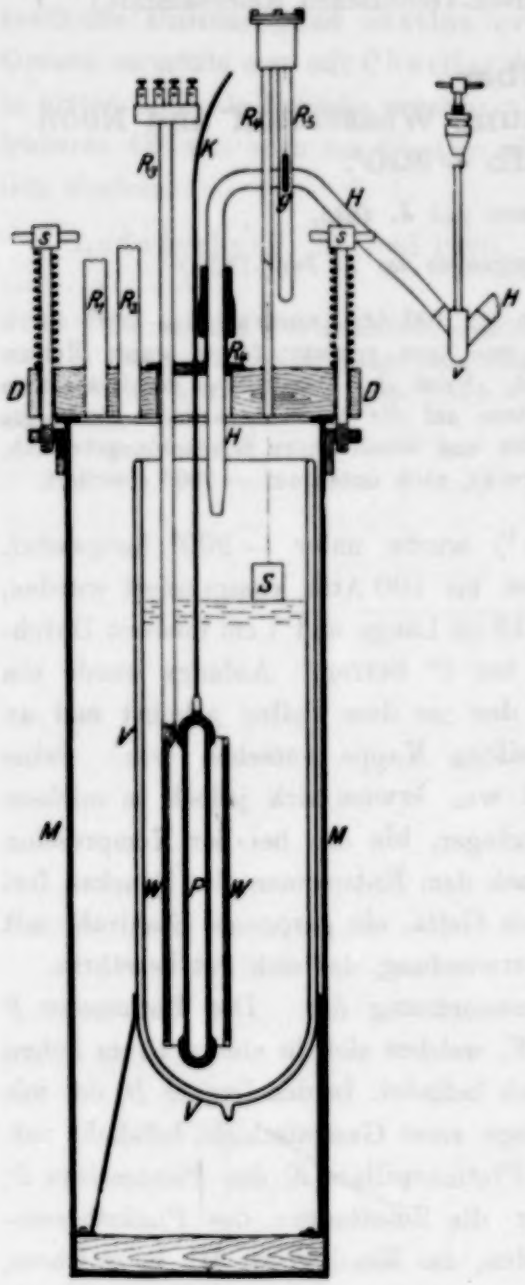


Fig. 1.

Das Widerstandsthermometer W war das schon früher benutzte; sein Platindraht ist parallel der Achse auf einen Glimmerzylinder aufgewickelt, der sich in einer ringförmigen Hülle aus Kupferblech befindet. Für das Widerstandsverhältnis R_t/R_0 gelten die folgenden Werte, die durch Vergleichung mit einem von Hrn. Henning an das Heliumthermometer angeschlossenen Widerstand ermittelt wurden:

t	R_t/R_0
— 207,0°	0,144 0
— 208,0	0,139 7
— 253,0°	0,008 191
— 258,0	0,005 357

Isothermen des Heliums wurden bei — 183,0°, — 208,0°, — 252,8° und — 258,0° bestimmt, während Wasserstoff und Neon nur bei — 207,9° beobachtet wurden. Die erste Temperatur wurde mit flüssigem Sauerstoff, die zweite mit nicht ganz reinem Stickstoff und die andere mit flüssigem Wasserstoff erzeugt, dessen Temperatur außer mit dem Platinthermometer noch durch die Dampfspannung gemessen wurde.

Da für die Ausdehnung des Stahles keine Messungen bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs vorliegen, wurde sie an einem 25 cm

langen Stück desselben Rohres ermittelt, aus dem das Piezometer hergestellt worden war, und zwar mit einem Differentialdilatometer aus Quarzglas. Wurden für die lineare Ausdehnung dieses Stoffes zwischen 0 und t^0 die Werte α' angesetzt [1]), so erhielt man für diejenigen α des Stahles nach der Beobachtung in flüssigem Stickstoff und Wasserstoff:

t	$\alpha' \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$
— 195°	+ 24	— 1740
— 253	+ 77	— 1870

Tabelle 1 enthält die Beobachtungen für Helium, Tabelle 2 diejenigen für Wasserstoff und Neon. t_h bezeichnet die Temperatur des Piezometers bei dem Druck P_h vor dem Entspannen, V_h das Volumen, welches das komprimierte Helium bei den Mitteltemperaturen — 183,0°, — 208,0°, — 252,8° und — 258,0°, Wasserstoff und Neon bei — 207,9° einnahmen, wenn das schädliche Volumen V'_h, das Zimmertemperatur besaß, eingerechnet wird. P_u ist der Druck des entspannten Gases, V_u sein gesamtes Volumen bei der Temperatur t_u eines Wasserbades, in dem sich der Hauptteil befand. Eingerechnet sind zwei kleine Volumina V'_u und V''_u, von denen das erste die Temperatur t_h, das zweite die Zimmertemperatur besaß, welche von der des Wasserbades nicht sehr abwich.

Die Heliumisotherme hatten wir schon früher mit einem größeren Piezometer bis 55 m Quecksilber beobachtet [2]). Wir haben diese Messungen jetzt mit dem kleineren Stahlgefäß teilweise wiederholt und bis 74 m Quecksilber fortgesetzt, um zu prüfen, ob die beiden Verfahren zu übereinstimmenden Ergebnissen führen. In Tabelle 3 sind alle Beobachtungen der Meßreihe I und II zusammengestellt und die beobachteten $p\,v$-Werte sowohl mit der früher abgeleiteten Interpolationsformel A, als auch mit der neuen N verglichen. Die Unterschiede beob. — A und beob. — B fallen bis auf den letzten Wert für $p = 74{,}169$ m Quecksilber in die Fehlergrenze. An dieser Stelle ist jedoch kein Vergleich möglich, weil die Formel A nur bis 56 m auf der Beobachtung beruht.

Die Koeffizienten der neuen Interpolationsformel N für die Heliumisotherme von — 183° sind zusammen mit denen der übrigen Temperaturen, sowie denjenigen für Wasserstoff und Neon in Tabelle 4 angegeben. Die Abweichung der Beobachtungen von den aus der Formel berechneten

[1]) Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt, 1919.
[2]) Z.S. f. Phys. **30**, 322, 1924.

Tabelle 1. Helium.

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V_h' ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V_u' ml	V_u'' ml	$pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob.	beob. − ber.
8	— 183,45	38 852,2	15,654	0,094	15,08	655,481	2 610,38	47,09	80,72	0,355 45	+ 0,000 22
9	— 182,80	55 682,2	15,561	0,096	15,39	603,859	3 908,17	46,78	80,69	0,367 15	+ 0,000 27
6	— 184,08	56 319,3	15,761	0,096	14,44	616,244	3 921,38	47,46	80,85	0,367 52	+ 0,000 17
7	— 183,47	74 169,0	15,663	0,098	14,96	781,272	3 913,60	47,13	80,54	0,379 94	— 0,000 22
14	— 207,91	19 390,5	15,532	0,067	14,23	829,865	1 451,86	64,84	80,98	0,249 97	+ 0,000 03
16	— 208,00	37 023,7	15,555	0,069	14,83	826,941	2 664,30	64,81	80,90	0,261 39	— 0,000 03
15	— 208,00	56 159,2	15,558	0,072	14,71	620,831	5 150,97	64,82	80,75	0,274 68	+ 0,000 05
13	— 208,12	74 119,6	15,584	0,074	14,16	622,956	6 466,61	64,54	80,90	0,286 67	+ 0,000 01
3	— 252,81	8 955,0	15,511	0,020	13,17	670,350	2 786,74	206,63	81,10	0,074 36	— 0,000 18
5	— 252,80	18 405,4	15,506	0,021	14,08	698,382	5 303,91	206,52	81,25	0,077 05	— 0,000 11
2	— 252,81	39 076,5	15,514	0,024	13,09	686,543	9 798,36	206,63	81,00	0,090 12	+ 0,000 24
1	— 252,80	55 394,2	15,512	0,027	14,02	756,557	10 986,23	206,45	81,13	0,103 38	— 0,000 20
1	— 252,71	74 455,5	15,474	0,031	14,01	714,142	13 477,70	205,62	81,40	0,119 70	+ 0,000 22
12	— 258,30	9 053,8	15,831	0,014	14,36	657,345	4 159,23	283,92	81,20	0,052 424	+ 0,000 14
11	— 258,64	16 887,5	16,200	0,015	14,32	757,723	6 676,89	278,61	81,06	0,054 075	— 0,000 23
10	— 258,17	31 745,1	15,673	0,017	16,30	696,737	10 978,30	282,28	80,68	0,065 047	+ 0,000 17
18	— 257,79	49 747,4	15,359	0,021	15,16	766,356	12 278,88	273,92	80,77	0,081 198	— 0,000 02
17	— 257,93	74 240,5	15,473	0,027	16,15	684,965	16 127,35	278,02	106,58	0,103 988	+ 0,000 05

Tabelle 2.

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V_h' ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V_u' ml	V_u'' ml	$pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob.	beob. — ber.
						Wasserstoff.					
5	— 207,91	14 942,5	15,550	0,061	14,53	715,056	1 450,58	64,61	81,04	0,224 01	— 0,000 06
3	— 207,91	20 020,9	15,548	0,059	12,92	534,126	2 647,38	64,73	81,21	0,220 14	+ 0,000 04
1	— 207,89	37 610,6	15,540	0,056	12,79	688,868	3 992,15	61,80	81,26	0,212 53	0,000 00
7	— 207,93	38 130,7	15,551	0,056	14,82	709,253	3 933,61	64,79	80,83	0,212 54	+ 0,000 07
2	— 207,97	56 011,1	15,563	0,056	12,93	778,434	5 182,27	64,89	81,42	0,216 09	+ 0,000 06
6	— 207,87	72 848,7	15,535	0,057	14,73	770,997	6 453,75	64,68	80,75	0,227 44	0,000 00
4	— 207,89	74 615,5	15,542	0,058	14,48	609,928	8 306,71	64,78	81,06	0,228 89	— 0,000 02
						Neon.					
3	— 207,86	15 106,3	15,535	0,059	15,17	734,847	1 447,25	64,60	80,76	0,220 66	— 0,000 05
2	— 207,90	20 525,4	15,544	0,057	15,06	558,318	2 662,13	64,49	80,69	0,214 66	+ 0,000 16
1	— 207,89	37 775,4	15,536	0,052	14,99	759,994	3 930,89	64,69	80,63	0,196 45	— 0,000 26
5	— 207,87	38 612,6	15,529	0,052	16,08	781,736	3 917,34	64,95	81,01	0,195 80	— 0,000 16
6	— 207,90	53 203,2	15,536	0,049	15,99	692,453	6 427,03	64,79	81,05	0,185 73	+ 0,000 18
4	— 207,91	61 798,6	15,539	0,048	16,05	817,767	6 425,31	64,79	81,05	0,182 76	+ 0,000 16
7	— 207,87	67 838,0	15,523	0,047	16,02	699,251	8 263,11	64,74	81,02	0,182 25	— 0,000 19

Werten enthält die letzte Spalte der Tabelle 1 und 2. Die berechneten pv-Werte für runde Werte des Druckes p sind aus Tabelle 5 zu ersehen.

Tabelle 3. Helium bei — 183,0°.

p mm Hg	pv	Meßreihe	$\Delta \cdot 10^{-4}$	
			beob. — A	beob. — N
14 963,5	0,339 27	I	— 0,4	— 1,3
15 412,2	0,339 63	I	+ 0,2	— 0,6
37 025,9	0,354 03	I	+ 0,4	+ 0,4
37 110,8	0,354 21	I	+ 1,6	+ 1,6
38 852,2	0,355 45	II	+ 2,0	+ 2,2
55 078,5	0,366 62	I	— 0,9	+ 1,6
55 682,2	0,367 15	II	0	+ 2,7
56 349,3	0,367 52	II	— 1,2	+ 1,7
74 169,0	0,379 94	II	(— 9,5)	— 2,2

Tabelle 4. $pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + Ep^4$.

t	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^8$	$E \cdot 10^9$
			Helium.		
— 183,0°	0,329 92	0,622 86	0,735	—	—
— 208,0	0,238 47	0,550 80	2,384	— 0,014 1	—
— 252,8	0,074 60	— 0,164 24	18,529	— 0,110 5	—
— 258,0	0,055 58	— 0,797 40	54,370	— 0,751 3	+ 3,796
			Wasserstoff.		
— 207,9	0,238 81	— 1,077 2	2,421 9	+ 0,270 37	— 1,785
			Neon.		
— 207,9	0,238 85	— 1,230 6	1,769 3	—	+ 0,8939

Tabelle 5. pv-Werte.

p m Hg	Helium				Wasserstoff	Neon
	— 183,0°	— 208,0°	— 252,8°	— 258,0°	— 207,9°	— 207,9°
0	0,329 92	0,238 47	0,074 60	0,055 58	0,238 81	0,238 85
1	0,330 54	0,239 02	0,074 46	0,054 84	0,237 74	0,237 62
10	0,336 22	0,244 20	0,074 70	0,052 33	0,228 53	0,226 72
20	0,342 67	0,250 33	0,077 84	0,055 98	0,220 11	0,215 09
30	0,349 27	0,256 76	0,083 37	0,063 38	0,214 53	0,204 25
40	0,356 01	0,263 41	0,090 60	0,072 31	0,212 33	0,194 75
50	0,362 90	0,270 21	0,098 90	0,081 45	0,213 64	0,187 33
60	0,369 94	0,277 05	0,107 58	0,090 38	0,218 16	0,182 97
70	0,377 12	0,283 87	0,115 99	0,099 62	0,225 15	0,182 84
80	0,384 45	0,290 57	0,123 47	0,110 57	0,233 45	—

Früher wurden für die Abhängigkeit der Anfangsneigung B der Isothermen von der Temperatur Formeln abgeleitet, deren Geltungsbereich nun für Helium, Wasserstoff und Neon mit Hilfe der neuen Beobachtungen erweitert werden konnte. Tabelle 6 enthält die Koeffizienten der Formel

Tabelle 6.

$$\left(\frac{d(pv)}{dp}\right)_{p=0} \cdot 10^5 = B \cdot 10^5 = a + bT + \frac{c}{T} + \frac{e}{T^3};\ T = \frac{273 + t}{100}.$$

	a	b	c	e
He	84,78	— 3,54	— 15,25	— 0,210
H_2	166,63	— 8,14	— 169,77	— 2,24
Ne	114,11	— 2,00	— 127,81	— 11,15

t	He			H_2			Ne		
	beob.	ber.	beob. — ber.	beob.	ber.	beob. — ber.	beob.	ber.	beob. — ber.
+400°	+59,5	+58,7	+0,8	—	—	—	+80,6	+81,6	−1,0
300	61,6	61,8	−0,2	—	—	—	80,8	80,3	+0,5
200	64,9	64,8	+0,1	+92,2	−92,2	0,0	76,6	77,5	−0,9
100	66,8	67,5	−0,7	91,4	90,7	+0,7	69,6	72,2	−2,6
50	68,9	68,6	+0,3	89,0	87,7	+1,3	—	—	—
0	69,5	69,5	0,0	82,1	82,1	0,0	62,6	61,3	+1,3
− 50	70,0	70,0	0,0	71,0	72,2	−1,2	53,5	51,3	+2,2
−100	69,9	69,8	+0,1	53,7	54,0	−0,3	37,9	34,6	+3,3
−150	67,0	67,9	−0,9	+17,3	+17,4	−0,1	+ 0,6	+ 1,7	−1,1
−183	62,3	64,4	−2,1	−32,5	−32,4	−0,1	−48,0[1]	−44,0[1]	−4,0[1]
−208	+55,1	+58,3	−3,2	−107,7[2]	−107,7[2]	0,0[2]	−123,1[2]	−123,9[2]	+0,8[2]
−252,8	−16,4	−16,9	+0,5	—	—	—	—	—	—
−258	−79,7	−79,6	−0,1	—	—	—	—	—	—

Tabelle 7a.

Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale für $p_0 = 1$ m Hg.

t	Thermometer konstanten Druckes			Thermometer konstanten Volumens		
	He	H_2	Ne	He	H_2	Ne
— 50°	+ 0,002°	+ 0,018°	+ 0,015°	+ 0,004°	+ 0,007°	+ 0,007°
— 100	0,006	0,052	0,048	0,009	0,014	0,016
— 150	0,018	0,139	0,126	0,018	0,028	0,037
— 183	0,033	0,266	0,267[1]	0,025	0,040	0,052[1]
— 208	0,055	0,465[2]	0,467[2]	0,030	0,051[2]	0,067[2]
— 252,8	0,253	—	—	0,042	—	—
— 258	0,426	—	—	0,048	—	—

[1]) Gilt für — 182,5°.
[2]) Gilt für — 207,9°.

Tabelle 7b.
Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale für $p_0 = 1$ m Hg.

t	Thermometer konstanten Druckes			Thermometer konstanten Volumens		
	He	H_2	Ne	He	H_2	Ne
— 25°	+ 0,001°	+ 0,007°	+ 0,006°	+ 0,002°	+ 0,003°	+ 0,003°
— 50	0,002	0,018	0,015	0,004	0,006	0,006
— 75	0,004	0,032	0,029	0,006	0,010	0,012
— 100	0,006	0,052	0,048	0,009	0,015	0,018
— 125	0,011	0,084	0,076	0,013	0,021	0,026
— 150	0,018	0,139	0,126	0,018	0,028	0,036
— 175	0,028	0,230	0,228	0,023	0,037	0,048
— 200	0,046	0,368	0,383	0,028	0,047	0,062
— 225	0,077	—	—	0,034	0,060	0,078
— 250	0,195	—	—	0,043	—	—
— 260	0,500	—	—	0,048	—	—

Tabelle 8. Korrektion des Gasthermometers konstanten Volumens auf die thermodynamische Skale für $p_0 = 1$ m Hg.

t	He	H_2		Ne
	C. und K. O. [1]	K. und K. O. [2]	C. und K. O. [1]	C. und K. O. [1]
— 25°	+ 0,001°	+ 0,002°	+ 0,003°	+ 0,005°
— 50	0,001	0,005	0,007	0,010
— 75	0,002	0,009	0,012	0,015
— 100	0,003	0,015	0,017	0,022
— 125	0,005	0,023	0,025	0,032
— 150	0,008	0,030	0,035	0,044
— 175	0,013	0,041	0,050	0,059
— 200	0,020	0,057	0,069	0,081
— 225	0,028	0,076	0,095	—
— 250	0,037	0,109	0,135	—
— 260	0,041	—	—	—

und die daraus berechneten Werte von B, die mit den beobachteten verglichen sind. Bei Wasserstoff ist der Unterschied beider am kleinsten, bei Neon und Helium, wo der Beobachtungsbereich größer ist, wächst er bei der Beschränkung der Formel auf vier Glieder an einigen Stellen über die Fehlergrenze hinaus. Bei allen drei Gasen reichen die Beobachtungen jetzt über den Boylepunkt hinweg, der nach der Formel für Helium auf — 250°, für Wasserstoff auf — 164° und für Neon auf — 152° fällt.

Aus den beobachteten Werten für B wurde die Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale unterhalb 0° neu berechnet. Die Ergebnisse enthält Tabelle 7a, während Tabelle 7b die ausgeglichenen Werte für runde Temperaturen darstellt.

Unterhalb 0° haben auch Kamerlingh Onnes und seine Mitarbeiter die Korrektion für das Gasthermometer konstanten Volumens bestimmt. In der ersten Veröffentlichung[1]) wurden die Werte für Helium ebenso wie bei uns aus den Anfangsneigungen der Isothermen abgeleitet, für Wasserstoff und Neon aber dadurch, daß diese beiden Gase in einem Differentialgasthermometer mit einer Heliumfüllung verglichen wurden. In der zweiten Arbeit[2]) ist die Korrektion für Wasserstoff dann noch aus den Isothermenneigungen berechnet. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse aufgeführt, die mit den unserigen befriedigend übereinstimmen. Der mittlere Unterschied Reichsanstalt–Leiden beträgt für Helium + 0,006°, für Wasserstoff — 0,003° oder — 0,009° und für Neon — 0,008°.

In einer dritten Arbeit[3]) finden sich noch Angaben für Helium und Wasserstoff unterhalb — 180°. Daraus ergibt sich für die Korrektion:

t	He	H_2
— 200°	+ 0,024°	+ 0,071°
— 225	0,031	0,084
— 250	0,040	0,116
— 260	0,054	—

[1]) P. G. Cath und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 156a, 1922.

[2]) W. H. Keesom und H. Kamerlingh Onnes, ebenda Suppl., Nr. 51, 1924.

[3]) T. P. G. A. J. van Agt und H. Kamerlingh Onnes, Proc. R. Acad Amsterdam 28, 674, 1925.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Cadmiumtripletts $2p_1 - 2s$.

Von **J. L. Snoek** und **T. Bouma** in Utrecht.

(Eingegangen am 16. Juni 1926.)

Die Intensitätsverteilung der Feinstruktur des Cd-Tripletts $2p - 2s$ wird bestimmt und mit derjenigen des Hg-Tripletts verglichen.

Die Intensitätsmessungen, die einer von uns an der Feinstruktur der Quecksilberlinien 5461, 4359 und 4048 Å durchgeführt hat, wurden auf das analoge Cd-Triplett ausgedehnt.

Bekanntlich sind die Satelliten im Quecksilberspektrum bei $\lambda = 5461$ Å im Mittel 6 Proz., bei $\lambda = 4047$ Å im Mittel 14 Proz. der Hauptlinie[1]).

Die experimentelle Anordnung war dieselbe wie vorher. Um Resultate zu erhalten, die möglichst frei von Absorption waren, wurde ein intermittierender Cadmiumvakuumbogen benutzt.

Da die Abstände der Satelliten sehr klein sind, war eine befriedigende Auflösung aller Satelliten nicht möglich.

Die kleine Lichtstärke des intermittierenden Bogens nötigte uns zu langen Belichtungszeiten (2 bis 9 Stunden), was bekanntlich bei Messungen mit dem Stufengitter große Schwierigkeiten bietet.

Die Messungen sind daher weniger sicher als diejenigen des Hg-Tripletts und deswegen auf ganze Zahlen abgerundet.

Das Ergebnis der Messungen ist:

für $\lambda = 4678$ Å			
Wellenlängendifferenz gegen die Hauptlinie . . .	— 0,056	0	+ 0,030
Intensität	10	100	11
für $\lambda = 4799$ Å			
Wellenlängendifferenz gegen die Hauptlinie	— 0,034	— 0,080	0	+ 0,059
Intensität	?	6	100	7
für $\lambda = 5086$ Å			
Wellenlängendifferenz gegen die Hauptlinie . . .	— 0,026	0	0,076
Intensität	?	100	6

Bei zwei Satelliten genügte die Auflösung nicht, um eine Messung der Intensität auszuführen.

[1]) J. L. Snoek, ZS. f. Phys. **35**, 883, 1926.

Obwohl die Messung nicht als endgültig zu betrachten ist, gestatten doch die gefundenen Zahlen, eine Bemerkung über das Vorhandensein von Satelliten in der Reihe Zn, Cd, Hg zu machen.

Die Abstände der Satelliten von der Hauptlinie sind beim Quecksilber im Mittel zweimal größer als beim Cadmium.

Die mittleren Intensitätsverhältnisse sind jedoch ungefähr von derselben Größenordnung.

Beim Zink sind niemals Satelliten gefunden.

Es gibt drei mögliche Ursachen, die veranlassen können, daß eventuell vorhandene Satelliten hier verborgen bleiben:

1. Beschränktes Auflösungsvermögen des Spektralapparats.
2. Die eigene Breite der Linien.
3. Die verschwindende Intensität der Satelliten[1]).

Obige Messungen machen nun die dritte Ursache unwahrscheinlich, so daß immerhin die Möglichkeit bleibt, daß bei Anwendung von Spektralapparaten mit höherem Auflösungsvermögen und mehr geeigneten Lichtquellen das erste Element dieser Reihe doch noch Satelliten zeigen wird. Entsprechende Versuche sind im Gange.

---

[1]) L. Janicki, Ann. d. Phys. **19**, 76, 1906.

Über
Fluoreszenzanregung mit kurzwelligem Ultraviolett.

Von **Otto Oldenberg** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1926.)

Durch Bestrahlung mit kurzwelligem, ultraviolettem Licht wird Fluoreszenzstrahlung von Stickstoff und von Wasserstoff angeregt. Das Spektrum zeigt für Stickstoff die Banden des neutralen und des ionisierten Moleküls, für Wasserstoff lediglich das Linienspektrum des Atoms.

1. Problem. Die im folgenden mitgeteilten Versuche gehen aus von dem Problem, Fluoreszenz des Wasserstoffmoleküls anzuregen durch Bestrahlung mit dem Lichte scharfer Spektrallinien und so aus dem kaum entwirrbaren Viellinienspektrum eine einfache Linienfolge gesondert anzuregen, ebenso wie Wood[1]) in dem unübersichtlichen Jodbandenspektrum seine einfachen „Resonanzserien" durch Bestrahlung des Joddampfes mit der Quecksilberlampe gesondert anregte. Der Vorzug dieser Methode liegt darin, daß nach Lenz aus den Linienabständen der Serien die Molekularkonstanten des Normalzustandes, Kernschwingungsquant und Rotationsquant, abgelesen werden können.

Unsere Kenntnis des Wasserstoffmoleküls ließ diesen Versuch aussichtsreich erscheinen. Anregung des Wasserstoffmoleküls ist zu erwarten nur bei Bestrahlung mit äußerst kurzwelligem Ultraviolett, unterhalb 1100 Å.-E.; denn dort erst beginnt Absorption des Moleküls. Jedoch reicht voraussichtlich das dazugehörige Fluoreszenzspektrum bis herauf zu 1650 Å.-E., wie ja auch für das Jodmolekül das Fluoreszenzspektrum zu weit längeren Wellen reicht als das Absorptionsspektrum[2]). Daß im Wasserstoffspektrum der ganze Bereich 1100 bis 1650 Å.-E. mit dem Normalzustande des Moleküls verknüpft ist, also voraussichtlich gut in Fluoreszenz anregbar, folgt zunächst aus seiner großen Lichtstärke in der elektrischen Entladung, dann aber auch aus der Tatsache, daß Elektronensprünge mit dieser großen Energie (7,4 bis 11,1 Volt) zwischen den höheren Niveaus des Wasserstoffmoleküls (der niedrigsten Anregungsspannung 11,6 Volt und der Ionisationsspannung etwa 16,5 Volt) nicht unterzubringen sind.

---

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **35**, 236, 1918.

[2]) Dies Verhalten ist theoretisch gedeutet durch P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **8**, 126, 1922.

Da neuerdings E. E. Witmer[1]) auf den von Lyman aufgenommenen Platten den genannten Bereich des Vielliniенspektrums mit größtem Erfolg analysiert und damit die wichtigsten Konstanten des Wasserstoffmoleküls aus dem Spektrum festgestellt hat, erscheint die Fortsetzung der Fluoreszenzuntersuchung, die ohnehin aus äußeren Gründen unterbrochen war, nicht lohnend. Die bisherigen Ergebnisse seien hier mitgeteilt.

Der im folgenden beschriebene Apparat kann ohne weiteres zur Untersuchung der Fluoreszenz anderer Gase benutzt werden, deren Absorption, also auch Fluoreszenzanregung, im äußersten Ultraviolett liegt, wie Sauerstoff, Stickstoff und die Edelgase. Interesse hat insbesondere Stickstoff. Denn Wood[2]) beobachtete bereits 1910 Fluoreszenz von Stickstoff, angeregt durch die Strahlung eines kondensierten Funkens jenseits einer Blende. Seine Beobachtungen sind bei Atmosphärendruck ausgeführt. Deshalb stellen sie, wie wir jetzt annehmen müssen, nicht die unmittelbare Wiederausstrahlung der vom Stickstoffmolekül absorbierten Lichtenergie dar, sondern sind vermutlich durch Zusammenstöße der Moleküle während der Lebensdauer ihres Anregungszustandes beeinflußt.

2. Apparat. Die Anordnung des Versuchs ist der am Wasserstoff erwarteten Erscheinung angepaßt. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß für die erregenden Wellenlängen unterhalb 1100 Å.-E. keinerlei durchsichtiger Kristall bekannt ist. Also muß die Lichtquelle in das Innere des Fluoreszenzrohres selbst eingebaut werden. Als Lichtquelle wird der Funke verwendet wegen seines Reichtums an intensiven ultravioletten Linien. Der Gasdruck darf zur Verhinderung der Druckauslöschung nur einige Zehntel Millimeter betragen. Zunächst gibt der Funke in diesem niedrigen Drucke ein über das ganze Rohr ausgebreitetes Leuchten. Um diese Entladung vom Beobachtungsraum fernzuhalten und gleichzeitig die Flächenhelligkeit durch Konzentration zu steigern, wird der Funke mit einem engen Glasrohr umgeben, aus dem das Licht durch einen kurzen Seitenansatz austritt (Fig. 1). Hierbei emittiert die Entladung vor allem das Funkenspektrum des Metalls, zu dem bei Wasserstoffüllung die Balmerserie hinzutritt.

Das Licht dieses Funkens tritt nunmehr durch die enge Bohrung der 12 mm dicken Deckplatte eines Kupferzylinders, der elektrische Ent-

[1]) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **20**, 707, 1910 und **30**, 449, 1915.

ladung im Beobachtungsraum verhindern soll. Eine kleine Öffnung oder ein Schlitz in der Rohrwand dieses Käfigs (nicht gezeichnet) ermöglicht die Beobachtung des Fluoreszenzbündels. Da zunächst vom Funken eine Entladung zum Käfig abzweigt, die störend auch in sein Inneres dringt, sei es als Entladung oder als Kanalstrahl, wird der Käfig isoliert angebracht; vor allem wird eine solche Entladung verhindert dadurch, daß das Rohr quer in ein starkes Magnetfeld, 6000 bis 7000 Gauß, gebracht wird. Dies unterdrückt alle Entladungen quer zum Felde, also die störende Entladung zum Kupferkäfig, hindert jedoch nicht den Funken, dessen Stromrichtung parallel zum Felde liegt. Als Stromquelle dient ein Transformator 110:25000 Volt mit parallel geschaltetem Kondensator, davor geschaltet drei kurze Luftfunkenstrecken. Um Erhitzung und zu starke Gasabgabe von den Elektroden zu verhindern, muß durch einen periodischen Unterbrecher nach je 2 Sekunden Strom eine Pause von etwa 6 Sekunden eingeschaltet werden. Deshalb erfordern die Belichtungen der Spektren, deren eigentliche Dauer in der Regel 18 Stunden beträgt, eine Zeitdauer von 72 Stunden.

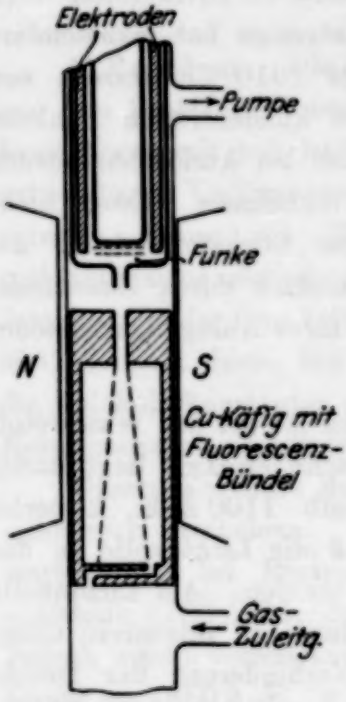


Fig. 1. ($^1/_2$ natürl. Gr.)

Da die Elektroden des Funkens unvermeidlich Gase abgeben, wird dauernd ein kräftiger Strom des zu untersuchenden Gases durch den Apparat geleitet, der die vom Funken kommenden Verunreinigungen vom Beobachtungsraum fernhält. Als Spektralapparat dient meist ein lichtstarker Glasprismenapparat, außerdem ein Flußspatvakuumspektrograph.

3. Ergebnisse. a) Nachweis der Fluoreszenz. Der Nachweis der Fluoreszenzanregung im beschriebenen Apparat gelingt leicht an den lichtstarken sichtbaren Stickstoffbanden. Subjektive Beobachtung zeigt, daß vom Funken durch die Bohrung in der Deckplatte des Käfigs ein Strahlenbündel in das Innere des Käfigs dringt und hier das Gas auf seinem ganzen Wege, wenn auch nur sehr schwach, zum Leuchten anregt. Fig. 2 zeigt die Form dieses leuchtenden Bündels (natürliche Größe, Glasoptik, aufgenommen mit Stickstoff von 1 mm Druck; Quermagnetfeld 6000 bis 7000 Gauß). Daß es sich um Lichtanregung durch einen

Strahl handelt und nicht um gewöhnliche elektrische Entladung, ist wohl aus der auffallend geradlinigen Begrenzung des Bündels ersichtlich. Insbesondere könnte eine elektrische Entladung quer zu einem starken Magnetfeld keinesfalls diese regelmäßige Form bewahren. Befindet sich die Lichtquelle, d. h. die Öffnung des den Funken umhüllenden Rohres, schief über der Bohrung einer dünneren Deckplatte, so liegt das Bündel entsprechend schief. Liegt die Bohrung zu weit seitlich, dringt überhaupt kein erregender Strahl durch.

Daß das Leuchten des Bündels nicht einfach durch Zerstreuung des vom Funken kommenden Lichtes an den Gasmolekülen zustande kommt, folgt aus der Beobachtung, daß eine Quarzplatte, die in den Weg des Lichtes gestellt wird, das leuchtende Bündel zum Verschwinden bringt, also die erregende Strahlung absorbiert. Auch ist das Spektrum des Bündels vom Funkenspektrum selbst völlig verschieden. Im Fluoreszenzversuch ist beabsichtigt, die vom Funken kommende Lichtstrahlung zur Anregung zu verwenden. Da beim beschriebenen Versuch keinerlei Fenster zwischen Funkenstrecke und Gas liegt, besteht die Gefahr, daß statt dessen Lichtanregung durch einen Korpuskularstrahl erfolgt. Ein Kathodenstrahl kann quer zu einem starken Magnetfeld keinesfalls so geradlinig verlaufen. Die Möglichkeit eines Strahles positiver Teilchen (Kanalstrahl), der gegen ein Magnetfeld nicht so empfindlich ist, wurde eingehend geprüft. Hierauf wurde um so viel größerer Wert gelegt, als das vom Strahl angeregte Spektrum Eigentümlichkeiten zeigt, die für ein Fluoreszenzspektrum, d. h. für Lichtanregung durch Licht, unerwartet sind.

Fig. 2.

Zunächst erscheint möglich, daß der Käfig eine elektrische Entladung von der einen oder anderen Elektrode, je nach seinem Potential, auf sich lenkt, dabei zeitweise als Kathode wirkt und so einen Kanalstrahl in seinem Innern zustande kommen läßt. Abgesehen davon, daß das starke Quermagnetfeld diesen Vorgang wohl verhindern würde, wird diese Annahme durch folgenden Versuch widerlegt: Der Kanalstrahl hat die Eigentümlichkeit, senkrecht auf der Kathodenfläche zu stehen. Die Deckplatte des Käfigs wird um 30° geneigt. Jedoch ändert das beobachtete Lichtbündel dadurch seine Richtung nicht; es kommt unverändert geradlinig von der Lichtquelle her, verläuft also nunmehr schief zur

Deckplatte. Deshalb wird es nicht durch einen Kanalstrahl erregt, für den die Deckplatte als Kathode wirkt.

Fraglich bleibt, ob der Funken in niederem Druck die Eigentümlichkeit hat, Ionen mit hoher Energie auszusenden. Durch die Abmessungen des den Funken umhüllenden Glasrohres wurde jede von den Elektroden selbst (Cu oder Al) kommende Strahlung mit Sicherheit abgeblendet (Fig. 1). Daß die Mitte der Funkenentladung quer zur Stromrichtung und quer zum äußeren Magnetfeld Ionen mit hoher Energie ausschleudert, ist völlig unwahrscheinlich. Die Möglichkeit wurde trotzdem weiterhin geprüft.

Gegen die Deutung des erregenden Strahles als Kanalstrahl spricht vor allem das Fehlen jeder magnetischen Ablenkung. Diese müßte bei der verwendeten Stärke von Funkenspannung und Magnetfeld leicht beobachtbar sein, es sei denn, daß unter dem benutzten hohen Druck (0,5 bis 1 mm) ein Kanalstrahl entsteht, der vermöge der Umladung fast ausschließlich aus ungeladenen Teilchen besteht, also nur im Augenblick der Entstehung aus Ionen. Jedoch erscheint auch diese Möglichkeit ausgeschlossen durch die Feststellung Wiens[1]), daß im Kanalstrahl keine merklichen Beträge dauernd ungeladener Teilchen vorhanden sind; er schließt dies aus der Beobachtung, daß bei höherem Druck das Magnetfeld den Kanalstrahl durch Herauspflücken der Ionen sehr stark schwächt.

Bei den hier beschriebenen Versuchen kann zwar das leuchtende Bündel nicht zum Vergleich ganz ohne Magnetfeld beobachtet werden, weil dann störende Entladungen im Innern des Käfigs einsetzen; jedoch bewirkt eine Verstärkung des Feldes von 3500 auf 7400 Gauß nicht die mindeste erkennbare Veränderung in Form oder Helligkeit des beobachteten Bündels.

Schließlich wurde zum Vergleich die Erzeugung eines echten Kanalstrahls unter den gleichen Bedingungen versucht; statt des langen, scharf begrenzten Bündels erschien jedoch bei den hier verwendeten hohen Drucken, wenn überhaupt etwas, lediglich ein kurzer diffuser Strahl; und dieser Kanalstrahl verträgt keinesfalls ein Quermagnetfeld.

Die Farbe des leuchtenden Bündels ist für Stickstoff violett im Gegensatz zur goldgelben Farbe des Stickstoff-Kanalstrahls[2]), das Spektrum für Stickstoff ein reines Bandenspektrum im Gegensatz zum Kanalstrahl, in dessen Spektrum die Linien stärker hervortreten[3]). Ins-

[1]) W. Wien, Kanalstrahlen, 2. Aufl., Leipzig 1923, S. 189.
[2]) Derselbe, ebenda, S. 5.
[3]) Derselbe, ebenda, S. 197.

besondere kann die Lichtanregung nicht durch einen Strahl von Metallionen erklärt werden, herrührend von den Elektroden; denn das Spektrum des leuchtenden Bündels zeigt niemals eine Metallinie.

Wegen dieses völlig gegensätzlichen Verhaltens kann der vom Funken kommende, das Leuchten erregende Strahl wohl nicht als Kanalstrahl aufgefaßt werden, vielmehr mit großer Wahrscheinlichkeit nur als Lichtstrahl, d. h. die leuchtende Spur des Strahles ist Fluoreszenz des vom Strahl durchsetzten Gases.

Um eine Grenze für die Wellenlänge des erregenden Lichtes festzustellen, wurde als Filter ein dünnes Celluloidhäutchen, Dicke von der Größenordnung einer Wellenlänge sichtbaren Lichtes, in den Weg des erregenden Lichtes gesetzt. Die sichtbare Fluoreszenz des Stickstoffs wird dadurch völlig ausgelöscht. Die Absorptionswirkung desselben Filters, das allerdings keine scharfe Absorptionsgrenze zeigt, wurde mit dem Vakuumgitterspektrographen gemessen[1]). Das Ergebnis ist, daß die erregende Strahlung unterhalb 1200 oder 1300 Å.-E. liegt, in Übereinstimmung mit unserer Kenntnis der Anregungsenergie des Stickstoffmoleküls. — Um Reflexion des erregenden Lichtes zu prüfen, wurde eine Glasplatte schräg in das Fluoreszenzbündel gestellt. Das Bündel ließ auch an einer langfristigen Aufnahme keine Spur von Reflexion erkennen.

b) Das Fluoreszenzspektrum. Die Fluoreszenz des Stickstoffs (Druck 0,5 mm, angeregt durch Kupferfunken) wurde mit dem Glasspektrographen im Bereich 3700 bis 5000 untersucht. Sie zeigt reine Banden, sehr ähnlich dem Spektrum einer schwachen elektrischen Entladung. Keine Stickstofflinie wurde beobachtet, auch keine Metallinie.

Auffallend ist das Auftreten der Banden des Molekülions. Hierfür sind zwei mögliche Erklärungen in einer kürzlich erschienenen Arbeit[2]) erörtert. Es kann vorkommen, daß das kurzwellige Licht ein inneres Elektron des Moleküls losreißt und daß dann das Nachrücken der äußeren Elektronen nach innen zur Ausstrahlung des Ionenspektrums führt. Andererseits erscheint auch die gleichzeitige Losreißung eines Elektrons und Anregung eines zweiten als Wirkung des kurzwelligen Lichtes nicht unmöglich.

Alle Banden des Spektrums scheinen, soweit die geringe Dispersion ein Urteil gestattet, vollständig zu sein und weichen hierin von Woods

---

[1]) Ich schulde Herrn Björkeson Dank für die Herstellung des Celluloidfilters und Herrn Bowen für die Absorptionsmessung mit dem Vakuumgitterspektrograph.

[2]) O. Oldenberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 595, 1925.

Resonanzspektren des Jodmoleküls ab. Möglich ist, daß das linienreiche Funkenspektrum mehrere Resonanzlinienzüge anregt, die nicht mehr aufgelöst erscheinen. Andererseits erscheint aber, wenn wir Ionisation durch kurzwelliges Licht annehmen, das Auftreten eines Wiedervereinigungsleuchtens möglich, also ein Vorgang, der nicht zur Ausstrahlung von Resonanzserien Veranlassung geben kann.

Noch kräftigere Fluoreszenz als Stickstoff zeigt bei Anregung mit dem äußersten Ultraviolett Sauerstoff.

Beim Versuch mit Wasserstoff ist die Fluoreszenz äußerst schwach. Sie zeigt keine Spur vom Viellinienspektrum, wohl aber durch Verunreinigung die Stickstoffbanden. (Eine nicht gedeutete Linie des Fluoreszenzspektrums bei etwa 4779, die bei der elektrischen Entladung im gleichen Gas ausbleibt, kann nicht wohl dem Viellinienspektrum angehören.) Sehr deutlich treten außerdem die Balmerlinien H_β und H_δ auf, während H_γ offenbar durch eine Stickstoffbande verdeckt wird. Im Schumanngebiet wurde bei Wasserstoff trotz Dauerbelichtung keine Spur eines Fluoreszenzspektrums gefunden [1]).

Verständlich erscheinen diese Beobachtungen nach neueren Ergebnissen Francks [2]). Während früher bei einem intensiven Absorptionsspektrum auch intensive Fluoreszenzanregung vermutet werden konnte, fand Dymond [3]) kürzlich, daß im Joddampf nur ein Teil des Absorptionsspektrums, und zwar der langwellige, auflösbare Teil zur Fluoreszenzanregung verhilft, nicht dagegen die kurzwellige kontinuierliche Fortsetzung, deren Absorption nicht Anregung des Moleküls, sondern Dissoziation mit gleichzeitiger Anregung des einen Atoms bewirkt. Nach den Überlegungen Francks verstehen wir, daß die Hauptintensität in diesem kontinuierlichen Teile liegt, wenn das Trägheitsmoment des Moleküls sich bei Bestrahlung stark ändert. Gerade für den niedrigsten Quantenübergang des Wasserstoffmoleküls tritt eine solche starke Veränderung des Trägheitsmoments nach der Analyse der Banden durch Witmer in besonders hohem Maße ein. Deshalb sollte im Absorptionsspektrum des Wasserstoffs das kontinuierliche Spektrum eine weitaus größere Rolle spielen als die auflösbaren Banden. Diese bevorzugte Rolle des kontinuierlichen Gebietes vermindert einerseits die Aussicht

[1]) Hieran ist möglicherweise mit Schuld, daß der beste im Handel befindliche Flußspat sich als durchlässig nur bis herab zu 1490 Å.-E. erwies, während reiner Flußspat bis herab zu 1230 Å.-E. zu brauchen ist.

[2]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

[3]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

auf Anregung von Resonanzserien. Andererseits macht sie die bevorzugte Wahrscheinlichkeit des anderen Elementarvorganges verständlich: die Absorption bewirkt Dissoziation und Anregung des einen Atoms im selben Elementarvorgang; denn dieser Vorgang gehört einem kontinuierlichen Absorptionsbereich an. So wird das Auftreten der Balmerserie und andererseits das Fehlen des Vielliniespektrums bei der Wasserstofffluoreszenz verständlich.

Der entsprechende Anregungsvorgang — Dissoziation und gleichzeitige Anregung des einen Atoms —, jedoch bewirkt durch Elektronenstoß, nicht durch Licht, ist durch Blackett und Franck[1]) am Wasserstoff nachgewiesen. — Immerhin läßt der Fluoreszenzversuch die Möglichkeit offen, daß die Absorption zunächst nur Anregung des Moleküls bewirkt und daß erst bei einem Zusammenstoß Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom erfolgt[2]).

Die hier mitgeteilten Versuche wurden im Norman Bridge Laboratorium in Pasadena, Kalifornien, ausgeführt. Herrn Professor Millikan und den in seinem Institut arbeitenden Herren schulde ich herzlichen Dank für die Anregung und weitgehende Förderung, die ich dort erfahren habe. Dem International Education Board sage ich aufrichtigen Dank dafür, daß es mir den Aufenthalt in Pasadena ermöglichte.

Göttingen, II. Phys. Institut der Universität, Juni 1926.

---

[1]) P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925. — Daß der gleiche Vorgang im Wasserstoff auch durch Absorption von Licht verursacht werden kann, steht allerdings im Widerspruch mit Francks ursprünglicher Anschauung von dem grundsätzlich verschiedenen Verhalten von „echt" und „unecht" gebundenen Molekülen. Die damals an diese Unterscheidung geknüpften Schlüsse scheinen jedoch nicht vereinbar zu sein mit dem Verhalten der neuerdings von Witmer untersuchten Bandenreihe. Denn bei ihr wird gerade am Normalzustand des Wasserstoffmoleküls, obwohl dies als echt gebunden galt, eine Reihe von Kernschwingungsquanten beobachtet, die allerdings noch nicht ganz zur Dissoziation führt, deren Summe wohl aber allem Anschein nach die Dissoziationsarbeit zur Konvergenzgrenze hat.

[2]) Das ist derselbe Anregungsvorgang, den v. Keussler (ZS. f. Phys. **14**, 19, 1923) untersucht hat, jedoch verursacht durch Elektronenstoß, nicht durch Absorption von Licht. Blackett und Franck weisen allerdings darauf hin, daß v. Keusslers Versuche nicht ganz zum Nachweis des Elementarvorgangs hinreichen.

Natürliche Schwankung schwächster Photoströme.

Von **Eduard Steinke** in Königsberg i. Pr.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1926.)

Es werden mit einer hochempfindlichen Elektrometeranordnung — Spezialelektrometer Hoffmannscher Art, Empfindlichkeit 2000 Elektronen/mm — und unter ausschließlicher Verwendung präzisester Kompensationsschaltungen die Schwankungen untersucht, die in der Aufladezeit des Elektrometers auf eine konstante Elektrizitätsmenge durch die natürliche Schwankung des Austritts lichtelektrisch ausgelöster Elektronen entstehen. Es wird gezeigt, daß die Verstärkung des Einzeleffekts durch Ionisierung bis zu einer etwa 50fachen Verstärkung praktisch verzerrungsfrei erfolgt und die beobachtete Schwankung innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 10 Proz. mit der aus der bekannten Größe des Elementarquantums theoretisch berechneten übereinstimmt, was gleichzeitig ein Beweis für die Unabhängigkeit der einzelnen Elektronenaustritte untereinander ist. Mit wachsender Verstärkung werden dann aber die Schwankungen ständig größer als berechnet, was auf Schwankungen der Verstärkung zurückgeführt wird, die in ihrer Größe vorläufig diskutiert werden.

§ 1. **Prinzip der Messung und Meßmethode.** Genau so wie bei den radioaktiven Elementen ein einzelner Atomzerfall zeitlich nicht vorausgesagt und deswegen das Zerfallen eines individuellen Atoms in einem Zeitintervall t bis $t + \delta t$ als ein zufälliges Ereignis angesehen werden kann, ist auch beim lichtelektrischen Prozeß nicht vorauszusehen, bei welchem Atom die Bedingungen zum Austritt eines Elektrons hinreichend günstig werden. Es liegt deshalb nahe, auch diese ganzen Erscheinungen als statistische Massenerscheinungen aufzufassen und zu versuchen, wahrscheinlichkeitstheoretische Gedankengänge auf sie in Anwendung zu bringen. Es lassen sich dann mit einigen Modifikationen die ganzen Überlegungen, die E. v. Schweidler für die Schwankung der radioaktiven Umwandlung benutzt hat[1]), hierauf anwenden. Unter den Voraussetzungen, daß wirklich jeder Austritt eines Elektrons als ein Zufallsereignis im obigen Sinne aufzufassen ist, er insbesondere keinen Einfluß auf den Austritt oder Nichtaustritt eines anderen Elektrons ausübt und daß die Zahl der austretenden Elektronen klein bleibt sowohl gegenüber der Anzahl der vorhandenen Elektronen als auch gegenüber der Zahl der absorbierten Lichtquanten, ergibt sich analog der Schweidlerschen Beziehung zwischen der mittleren relativen Schwankung $\bar{\varepsilon}$ und

[1]) E. v. Schweidler, Prem. congr. de Radiologie Liège 1905; siehe auch Meyer, Jahrb. d. Radioakt. **5**, 423, 1908.

der Zahl der in gleichen Zeiten austretenden Elektronen Z der Zusammenhang $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{Z}}$.

Betrachtet man also mit einer hinreichend empfindlichen Versuchsapparatur die in einer gewissen Zeiteinheit übergehenden Elektrizitätsmengen, so müssen diese um einen Mittelwert Schwankungen von der Größe zeigen, wie sie sich aus obiger Beziehung ergibt. Nun genügt aber die Empfindlichkeit der Meßinstrumente noch nicht, um diese reine Elektronenschwankung nachzuweisen, und man muß zu dem Hilfsmittel der Verstärkung durch Ionenstoß greifen. Ist diese Verstärkung ideal, d. h. wirkt jedes Elektron gleich stark verstärkend, so müssen die prozentualen Schwankungen der durch Verstärkung übergegangenen Elektrizitätsmengen genau die gleichen sein wie diejenigen, welche man bei reinem Elektronenübergang erhalten hätte. Jede Ungleichheit der Verstärkung aber bewirkt, wie sich leicht zeigen läßt, eine Vergrößerung dieser Schwankung. Es wird zu untersuchen sein, wieweit die normale Verstärkung durch Stoßionisation in diesem Sinne „verzerrungsfrei" arbeitet bzw. auch ihrerseits Schwankungen unterliegt und wieweit dadurch die Messungen beeinträchtigt werden.

Im allgemeinen wird man zu Schwankungsmessungen nur greifen, wenn man den Einzeleffekt selber noch nicht messen kann. Der Geigersche Spitzenzähler[1]) bietet ja nun die Möglichkeit, auch einzelne Elektronen so weit zu verstärken, daß sie bequem auf alle möglichen Arten, sei es elektrisch, akustisch oder optisch registriert werden können. Die Verstärkung, die dabei erreicht wird, beträgt etwa 10^7 bis 10^8 fach. Aber wahrscheinlich spricht einerseits der Geigersche Spitzenzähler nicht auf jedes eintretende Elektron an [Bothe und Geiger[2]) geben die Ausbeute zu $^1/_5$ an] und ferner dürfte bei so enormen Verstärkungen die Verstärkung selber beträchtlichen Schwankungen unterliegen, was sich ja auch in der nur annähernden Konstanz der Größe der Ausschläge bei gleicher Spannung zeigt. Endlich würden sich die spontanen Entladungsstöße, die von den anderen nicht zu trennen sind, störend bemerkbar machen[3]).

---

[1]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; ZS. f. Phys. **27**, 7, 1924; siehe auch P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 705, 1913 und W. Gerlach und E. Meyer, ebenda S. 1037.

[2]) Bothe und Geiger, ZS. f. Phys. **9**, 639, 1925; siehe auch W. Kutzner, ebenda **21**, 285, 1924 und **23**, 117, 1924; Kovarik, Phys. Rev. **23**, 559, 1924; Emeleus, Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 400, 1924.

[3]) Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 369, 1924 und **36**, 365, 1926; Wulf, Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

Im Gegensatz zu der großen Verstärkung, die beim Geigerschen Spitzenzähler angewandt wird, ermöglichte es die hohe Empfindlichkeit der hier benutzten Elektrometeranordnung, mit ganz geringen Verstärkungen auszukommen. Schon von einer nur etwa zehnfachen Verstärkung an konnten die Schwankungen messend verfolgt werden.

Bei den radioaktiven Schwankungsmessungen [1]) sind seinerzeit verschiedene Meßmethoden benutzt worden. Hier wurde aus besonderen Gründen die bereits damals von Kohlrausch und Schweidler angegebene Messung der Schwankung der Ladungsgeschwindigkeit eines Elektrometers durchgeführt, weil bei ihr die Schwierigkeiten, die durch die Trägheit des Meßinstrumentes [1]) entstehen, praktisch völlig vernachlässigt werden können, wenn man die Aufladezeit so wählt, daß sie groß ist gegenüber der Eigenschwingung des Instruments. Nun ist ja aber die theoretische Schwankung nur abhängig von der Zahl der übergegangenen Elektronen, und man hat es daher in der Hand, obige Forderung zu erfüllen, da ihr nur durch die Zeitdauer einer solchen Meßreihe und eine eventuell dadurch ermöglichte Inkonstanz der Versuchsapparatur eine praktische Grenze gesetzt ist.

Bekanntlich erhält man bei jeder Meßapparatur, wenn man eine Messung mehrfach wiederholt, auch bei absoluter Konstanz der zu messenden Größe Schwankungen in den Beobachtungsergebnissen, welche den „Meßfehler" der Apparatur ergeben. Dieser Meßfehler addiert sich bei Schwankungsbeobachtungen zu den eigentlichen Schwankungen, d. h. es addieren sich die beiden Fehlerquadrate. Man wird deshalb die wahre Schwankungsgröße erst dann mit einer gewissen Genauigkeit beobachten können, wenn das Quadrat des Apparatfehlers nur noch eine Korrektion an dem Schwankungsquadrat bedeutet. Der Apparatfehler besteht bei der hier angewandten Methode der Messung der Aufladegeschwindigkeit nicht etwa nur in den Fehlern der Stoppuhr — diese können durch lange Beobachtungszeit klein genug gemacht werden —, sondern in der Unsicherheit der Bestimmung des Durchgangs der Lichtmarke durch das Fadenkreuz (wenn mit Fernrohrablesung gearbeitet wird), welche hauptsächlich — sonstige Konstanz der Apparatur vorausgesetzt — durch Bodenerschütterung bewirkt wird. Dieser mittlere Apparatfehler ist aber, wenn sonst die Apparatur konstante Einstellungen zeigt, die Beobachtungszeit im Vergleich zum Stoppfehler ($\pm$ $^2/_{10}$") groß genug ist und die Wanderungsgeschwindigkeit der Lichtmarke innerhalb solcher Grenzen

[1]) Ausführliche Literaturangaben siehe bei R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik. Braunschweig, Vieweg.

bleibt, daß Durchgang und Stoppen praktisch gleichzeitig erfolgen, in seinem Absolutwert konstant und unabhängig von der Strecke, über die summiert wird. Sein prozentualer Wert nimmt also mit der Strecke, über die summiert wird, linear ab, die prozentuale Schwankung dagegen nimmt nur mit der Quadratwurzel aus der Elektrizitätsmenge, über die summiert wird (bei linearer Skale gleich der Strecke), ab; somit wird das Verhältnis $\delta_{App}/\varepsilon_{Schwank}$ günstiger, wenn man über relativ große Elektrizitätsmengen summiert, obwohl die prozentuale Schwankung selbst dadurch verkleinert wird.

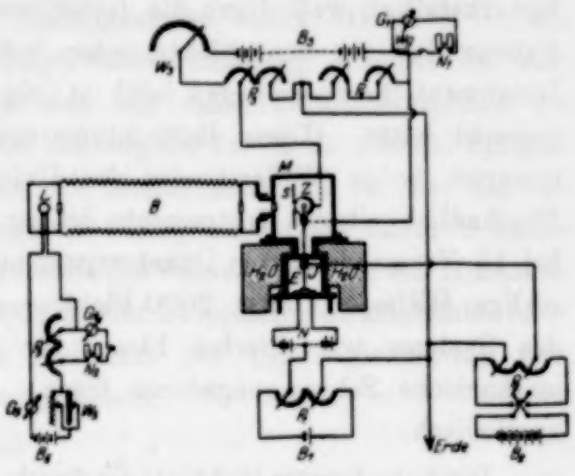


Fig. 1.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung geht aus der Schaltskizze (Fig. 1) hervor. Sie bestand im wesentlichen aus einer Photozelle [1]) mit Beleuchtungsvorrichtung und einem hochempfindlichen Elektrometer mit den dazugehörigen Hilfs- und Meßapparaten.

Das Elektrometer E war ein von dem Verfasser gebautes Spezialinstrument, das in allen wesentlichen Teilen dem Hoffmannschen Vakuumduantenelektrometer [2]) nachgebildet war und sich von ihm nur durch seine kleinere Ausführung und dadurch bedingte geringere Kapazität unterschied (Ausführung aller Maße $^2/_3$ des Hoffmannschen, Kapazität 2,3 cm). Auf exakte Abdeckung aller Isolatoren und möglichst kapazitätsfreie Bernsteindurchführung war besondere Sorgfalt verwandt worden. Die Suspension bestand aus 2,5 μ dickem Wollastondraht, das System aus Platiniridium bildete einen Kreissektor von 5 mm Länge, vorne 1,2 mm, hinten 2,5 mm breit, der Spiegel, ein Zeissscher Präzisionsspiegel von $1 \times 1{,}5$ mm war in einer etwa 1 mm tiefen flachen Platinschachtel befestigt, um sein Glas elektrostatisch abzuschirmen. Die Spannung für die Duanten lieferten 16 Normalelemente. Der Abstand des Systems von den Duanten und die Duantenspannung waren so gewählt, daß kurz

[1]) Daß hier eine gewöhnliche technische Photozelle benutzt wurde, hat seinen Grund darin, daß mit dieser Anordnung noch andere Untersuchungen rein lichtelektrischer Art gemacht wurden.

[2]) G. Hoffmann, Ann d. Phys. **52**, 665, 1917.

vor dem Punkte P gearbeitet wurde [1]), wobei unter P die Spannung an den Duanten verstanden ist, bei der das Instrument gerade für Spannungsänderungen des Systems labil wurde. Ein Hinausgehen über diesen Punkt, von wo an sich allerdings die Instrumentempfindlichkeit für Ladungsänderungen noch bedeutend steigern läßt, wurde deswegen nicht bewerkstelligt, weil durch die Isolationsmängel der Zelle (Uviolglas) ein Nebenschluß zu dem Elektrometer befürchtet wurde, der, wenn das Instrument für Spannungen labil ist, eine saubere Einstellung unmöglich gemacht hätte. (Diese Befürchtung erwies sich später wegen des unerwartet hohen Widerstandes des Uviolglases als unbegründet.) Die Empfindlichkeit des Instruments betrug mit angeschlossener Apparatur bei 16 Normalelementen Duantenspannung und 9,5 m Skalenabstand (einmalige Hilfsspiegelung) 2000 Elektronen/mm. Die Schwingungsdauer des Systems war hierbei 11 sec für die einfache Schwingung, die mechanische Schwingungsdauer 6 sec. Die Einstellung erfolgte fast aperiodisch.

Die hohe Empfindlichkeit, die durch den großen Skalenabstand erzielt wurde, war nicht etwa durch schlechte Bildmarke und Bodenerschütterungen illusorisch. Die Marke von dem Zeissschen Präzisionsspiegel war mit ihren Interferenzstreifen so scharf, daß mit Fadenkreuz und Fernrohr der Durchgang auf mindestens $^1/_{20}$ Markenbreite exakt angegeben werden konnte, die normalen Erschütterungen der Aufstellung (eine besondere Eckkonsole zwischen zwei nicht der Sonnenstrahlung ausgesetzten Innenwänden im Erdgeschoß des Instituts) waren, wie aus den späteren Messungen hervorgehen wird, gering und die dadurch hervorgerufene Ungenauigkeit der Ablesung hielt sich innerhalb der auch sonst durch andere Umstände bedingten Meßfehler. Allerdings wurden sämtliche Präzisionsmessungen nachts ausgeführt.

Die Konstanz des Nullpunktes des Hoffmannschen Elektrometers ist bekanntlich sehr groß und nur in geringem Maße (Normalelemente als Duantenbatterie vorausgesetzt) von der Temperatur abhängig. Sie wurde in völlig genügender Weise in dem Arbeitszimmer, dessen Temperatur infolge besonderer Vorsichtsmaßnahmen während einer Meßreihe nur um Zehntelgrade schwankte, dadurch erhalten, daß das ganze Instrument mit einem weiten doppelwandigen Messingmantel umgeben war, der mit Wasser gefüllt wurde. Die etwa 20 Liter Wasser gaben der Anordnung eine so große Wärmekapazität, daß die noch übrigbleibende Temperaturschwankung

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **52**, 665, 1917.

in ihrer Wirkung auf die Nullpunktsverlagerung praktisch vernachlässigt werden konnte.

Als Meßmethode kam, wie bereits erwähnt, die Aufladem ethode zur Anwendung, und zwar wurde die Zeit gemessen, die verlaufen war, bis die von der Photozelle kommenden Elektronen eine auf das Elektrometer durch Influenz hinaufgebrachte Ladungsmenge exakt bekannter Größe kompensiert hatten. Diese Kompensationsschaltung erlaubte es, zur Fernrohrablesung zu greifen, da man nur einen Durchgangspunkt zu beobachten brauchte (zur direkten Wiedergabe der Skale war der Spiegel zu klein), und sie gab vor allem die Möglichkeit, den Isolator des Instrumentes so gut wie gar nicht zu beanspruchen und dadurch Nachwirkungen des Isolators und eventuelle Ladungsverluste auf ein Minimum herabzudrücken. Die Anwendung zweier Stoppuhren ermöglichte fortlaufende Messungen, indem der Endpunkt der einen gleichzeitig den Anfangspunkt der anderen Messung bildete.

In dem Schaltbild bedeuten:

E das Elektrometer, M einen evakuierbaren Messingzylinder mit der Photozelle Z, N die Batterie für die Duantenspannung, P_1 einen Spannungsteiler (10×100 und $10 \times 1000\ \Omega$), um unvermeidbare Asymmetrien des Systems und der Duanten auszugleichen und das System in eine gewünschte Nullstellung (die am besten möglichst mit der mechanischen Nullage zusammenfällt) zu bringen.

Die Spannung für den im Instrument eingebauten Influenzierungsring J ($C_J = 0{,}1575$ cm), die zur Kompensation der übergegangenen Elektrizitätsmengen diente, lieferte ein zweiter Spannungsteiler P_2 derselben Größe, der von einer 12 Voltbatterie B_2 gespeist wurde. Mit Hilfe dieses Spannungsteilers und des Umschalters konnte bis zu 220 mal nacheinander eine exakt gleiche Elektrizitätsmenge Q bzw. ein Vielfaches hiervon in entsprechend kleinerer Anzahl auf das Elektrometer influenziert werden, ohne daß das Instrument geerdet zu werden brauchte. (Nach Aufhebung der Erdung stellt sich die wahre Aufladegeschwindigkeit infolge Isolatornachwirkungen erst nach einer gewissen Zeit ein, wodurch Messungen unmittelbar nach Aufhebung der Erdung gefälscht werden können][1]). Die Elektrizitätsmenge, die unter den gewählten Umständen beim Wandern des Stöpsels um eine Einheit des Hunderter-Kastens auf das Elektrometer influenziert wurde, betrug 120400 Elementarquanten. Eine Ablesegenauigkeit von etwa 0,5 mm setzte eine Kon-

[1]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **36**, 253, 1926.

stanz der Spannung der Batterie von 0,1 Prom. voraus, was eine gute Akkumulatorenbatterie bei konstanter Temperatur durchaus leistet[1]).

Weit größere Anforderungen mußten dagegen an die Konstanz der Batterie B_3 gestellt werden, welche die beschleunigende Spannung für die Zelle lieferte. Da die Empfindlichkeit des Elektrometers 2000 E.-Q./mm betrug und die Influenzierungskapazität der Kaliumschicht gegenüber dem Elektronenauffänger zu 0,7 cm gemessen worden war, bedingte eine an die Zelle gelegte Spannung von 1 mV bereits einen Ausschlag von etwa 2,5 mm, d. h. aber, eine Spannung von 200 Volt (so viel etwa wurde maximal an die Zelle gelegt) mußte auf weniger als 0,2 mV konstant gehalten werden, um eine Genauigkeit der Ablesung von 0,5 mm zu ermöglichen. Zu der Schwierigkeit, diese Genauigkeit von $^1/_{1000}$ Prom. zu erzielen und zu halten, trat noch erschwerend die Forderung, daß die Zellspannung auf lange Zeit an der Zelle liegen mußte. Diese Forderung wurde im wesentlichen durch den geringen elektrostatischen Schutz der Zelle und die Eigentümlichkeit des Zellmaterials — Uviolglas — bedingt. Wurde nämlich an die Zelle eine Spannung gelegt, so floß zunächst ein relativ hoher Strom durch das Glas auf das Elektrometer, der erst im Laufe von Tagen und Wochen durch Selbstreinigung, das ist Verarmung an Natriumionen auf ein erträgliches Maß (10^{-17} Amp.) herabsank. Jede Änderung der angelegten Spannung gab aber wieder Beanspruchung des Isolators mit lange Zeit währenden Nachwirkungen und Influenzwirkungen auf die Elektrometerzuführung. Jede Änderung der Spannung mußte demnach vermieden werden, also auch jedes Abschalten der Batterie zu Ladezwecken.

Beiden Forderungen konnte durch eine Kompensationsschaltung mit einer Spezialbatterie genügt werden. Die Batterie war eine „Akomet"-Batterie („Varta" Akk.-Fabrik Berlin-Oberschöneweide) von 20 Amp.-Std. Kapazität, welche monatelang nicht geladen zu werden brauchte. Sie wurde — sorgfältigst isoliert — in einem besonderen isothermen Raum aufgestellt. Die Kompensationsschaltung geht aus der Figur hervor. Der Meßwiderstand betrug 509 Ω, der Kompensationsstrom 2 mA. Der Temperaturkoeffizient der Widerstände P_3 (10 . 10000 und 10 . 1000 Ω), an denen die Spannung abgegriffen wurde, kam nicht in Frage, weil diese und

[1]) Es sei hierbei gestattet, darauf hinzuweisen, daß die Angaben über den Temperaturkoeffizient eines Akkumulators im Kohlrauschschen „Lehrbuch der praktischen Physik" einen Druckfehler enthalten. Er ist dort zu 4 Prom. angegeben, während sich aus der Arbeit von Streintz, Ann. d. Phys. **46**, 449, 1892, auf der die Angabe fußt, ein solcher von etwa 0,12 bis 0,18 Prom. je nach der Säuredichte ergibt.

W_g aus gleichem Material waren und sich auf derselben Temperatur befanden, für die Kompensation aber nur das Verhältnis dieser beiden maßgebend ist. Dagegen mußte das Normalelement N_1, gegen das kompensiert wurde (Temperaturkoeffizient 0,04 Prom. pro Grad), in eine Thermosflasche gesteckt werden, um bei den Zimmertemperaturschwankungen von Zehntelgraden die erforderliche Konstanz während einer Meßreihe zu erhalten. Als Nullinstrument diente ein Siemenssches Drehspulengalvanometer G_1 mit einer Empfindlichkeit von etwa 600 000 mm/Volt bei 6 m Skalenabstand. Sein Nullpunkt, der leichten Schwankungen unterlag, wurde ständig kontrolliert.

Eine Vorsichtsmaßnahme, die sich später als überflüssig erwies, ist in der Figur noch gezeichnet. Von dem Widerstand P_4 (10 . 10000 und 10 . 1000 Ω) konnte eine Gegenspannung beliebiger Höhe abgenommen und an einen Stanniolring an der Zelle geführt werden, so daß durch diese Spannung ein infolge schlechter Isolation des Uviolglases von der Kathode auf das Elektrometer fließender Strom hätte kompensiert werden können. Da aber die Isolation des Uviolglases durch die Selbstreinigung infolge des langen Anliegens der Spannung genügend groß wurde, brauchte diese Schaltung nicht benutzt zu werden.

Ebenso wie das Elektrometer auf etwa 1 mm evakuiert war (seine Dichtigkeit war so gut, daß es nur etwa jeden Monat ausgepumpt wurde), befand sich auch in dem die Zelle enthaltenden Messinggefäß nur ein Druck von 1 bis 2 mm. Hierdurch wurde nicht nur der durch natürliche Luftionisation bedingte Stromübergang außerhalb der Zelle auf ein Minimum reduziert, sondern es wurde auch durch die scharfe Trocknung die Oberflächenleitung des Uviolglases, das außerdem noch mit entsprechenden Erdungsringen versehen war, wesentlich herabgesetzt.

Die Belichtung der Zelle erfolgte durch eine 6 Volt-Lampe, welche sich auf einer lichtdichten Photometerbank befand. Die Einrichtung dieser Photometerbank ist hier nebensächlich, weil zu den Schwankungsmessungen die Größe der auf die Zelle fallenden Lichtintensitäten nicht — auch nicht relativ — bekannt zu sein brauchte und die Photometerbank nur dazu benutzt wurde, um innerhalb bestimmter Grenzen die Photoströme zu variieren, damit die eventuelle Abhängigkeit der Größe der Schwankung von der Stärke des Stromes untersucht werden konnte. Eine Änderung der Lampenhelligkeit durch Variieren dss Heizstromes innerhalb einer Meßreihe hätte dies nicht ohne das Hineinbringen einer neuen Fehlerquelle ermöglicht, weil dann durch die höhere bzw. niedrigere Temperatur des Glühfadens und die dadurch bedingte kürzere bzw.

längere Wellenlänge des noch wirksamen Lichtes andere photoelektrische Versuchsbedingungen hergestellt worden wären. Das Licht der Lampe trat schließlich durch eine kreisrunde Blende s von 1 mm Durchmesser, welche sich unmittelbar vor der Zellwand befand, in die Zelle ein.

Die Glühlampe war vorher durch längeres Brennen künstlich gealtert worden und wurde während der ganzen Schwankungsmessungen mit Unterspannung gebrannt, so daß eine Änderung der Helligkeit trotz gleichbleibender Stromstärke nicht zu befürchten war. Die Kontrolle der Konstanz des Lampenstromes erfolgte wieder durch eine aus der Figur ersichtliche Kompensationsschaltung, mit der der Heizstrom auf 0,05 Prom. konstant gehalten werden konnte. Dies entsprach ungefähr einer Konstanz der Helligkeit von 1 Prom. (siehe weiter unten und Fig. 2).

Fig. 2.

Die enorme Lichtempfindlichkeit der ganzen Anordnung bedingte sorgfältigste Abdichtung der ganzen Apparatur. Als dies bei Photometerbank und Zellgefäß gelungen war, zeigte sich noch eine Beeinflussung durch die Belichtungslampe des Elektrometers, deren Licht durch den Bernsteinisolator hindurch zur Photozelle gelangte. Sorgfältige beiderseitige Abdeckung des Bernsteins und einige Blenden in dem die Zelle enthaltenen Gefäß genügten, um diese Lichtdurchlässigkeit zu beseitigen. Die Abschirmung war nun praktisch so vollkommen, daß bei der höchsten benutzten beschleunigenden Spannung weder die nur zu diesem Versuch mit Überspannung gebrannte Elektrometerlampe noch eine versuchsweise im Zimmer aufgehängte 100 kerzige Lampe einen nachweisbaren Effekt mehr gaben. Im übrigen wurde selbstverständlich aus ablesetechnischen Gründen das Zimmer nur so weit erhellt, wie es zur Bedienung der ganzen Apparatur notwendig war.

§ 3. Die Schwankungsgleichungen. Es wurde bereits vorher erwähnt, daß sich für die mittlere relative Schwankung der Wert ergibt $\bar{\varepsilon} = 1/\sqrt{\varepsilon}$. Es sollen nunmehr kurz die notwendigen Schwankungs-

gleichungen unter besonderer Berücksichtigung der hier benutzten Beobachtungsmethode dargestellt werden.

Es sei zunächst die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Zahl der Ereignisse einer Beobachtungsreihe groß, die Wahrscheinlichkeit eines Einzelereignisses klein ist. Es sind dann drei Fälle von Beobachtungs- und Rechnungsmöglichkeiten zu unterscheiden:

1. Fall: Man beobachtet die in gleichen Zeiträumen t übergehenden Elektronenmengen und fragt nach der Wahrscheinlichkeit, daß gerade n Teilchen die Auffangfläche treffen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit W_n für das Auftreffen von n Teilchen gegeben durch das Poissonsche Theorem [1])

$$W_n = \frac{(\lambda t)^n \cdot e^{-\lambda t}}{n!}, \tag{1}$$

wo $\lambda\, dt$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß in der Zeit dt ein Teilchen die Fläche trifft. Dann ist

$$\sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1.$$

Da

$$\frac{W_n}{W_{n-1}} = \frac{\lambda t}{n},$$

so ist $W_n \gtrless W_{n-1}$, wenn $\lambda t \gtrless n$, d. h. W_n hat ein Maximum für $n = n_0 = \lambda t$.

Das absolute mittlere Schwankungsquadrat berechnet sich dann nach Bateman:

$$\overline{\nu^2} = \overline{(n - n_0)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n - \lambda t)^2 \frac{\lambda t^n}{n!} e^{-\lambda t} = \lambda t,$$

und das mittlere relative Schwankungsquadrat

$$\overline{\left(\frac{\nu}{n_0}\right)^2} = \frac{1}{\lambda t} = \overline{\xi^2} = \frac{1}{n_0},$$

$$\sqrt{\overline{\nu^2}} = \sqrt{n_0}, \tag{2}$$

$$\sqrt{\overline{\xi^2}} = \frac{1}{\sqrt{n_0}}. \tag{3}$$

Die Wahrscheinlichkeit einer relativen Schwankung ξ berechnet sich folgendermaßen. Es ist:

$$\lg W_n = n \lg n_0 - n_0 - \lg (n!) \text{ (nach Gleichung 1)},$$

$$\lg (n!) = n \lg n - n + \tfrac{1}{2} \lg n + \tfrac{1}{2} \lg 2\pi \text{ (nach Stirling)},$$

$$n = n_0 + \nu = n_0 (1 + \xi).$$

[1]) Siehe u. a. Bateman, Phil. Mag. **20**, 704, 1910.

Daraus ergibt sich:

$$\lg W_n = -\tfrac{1}{2}\lg 2\pi n_0 + n_0\xi - \tfrac{1}{2}\lg(1+\xi) - n_0(1+\xi)\lg(1+\xi),$$

und endlich

$$W_n = \frac{e^{n_0\xi}(1+\xi)^{-n_0(1+\xi)}}{\sqrt{2\pi n_0}\cdot\sqrt{1+\xi}}. \tag{4}$$

Dieser Ausdruck bedeutet die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Abweichung. Umfaßt dv den Bereich mehrerer ganzen Zahlen, so ist $W_n\,dv$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Abweichung zwischen v und $v+dv$ liegt; denn W darf man in dem Intervall als konstant ansehen, wenn $n_0 \gg 1$, so daß sich ξ in dem Intervall nicht merklich ändert. Nun ist aber $dv = n_0\,d\xi$, also ist

$$W_n\,dv = n_0\,W\,d\xi = p\,d\xi$$

die Wahrscheinlichkeit einer relativen Schwankung zwischen ξ und $\xi+d\xi$

$$p = \sqrt{\frac{n_0}{2\pi}}\cdot\frac{e^{n_0\xi}(1+\xi)^{-n_0(1+\xi)}}{\sqrt{1+\xi}}. \tag{5}$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch umformen. Es ist für $|\xi| < 1$

$$(1+\xi)\lg(1+\xi) = \begin{cases} \xi - \dfrac{\xi^2}{2} + \dfrac{\xi^3}{3} - \dfrac{\xi^4}{4} + \cdots \\ \quad + \xi^2 - \dfrac{\xi^3}{2} + \dfrac{\xi^4}{3} - \cdots \end{cases}$$

$$= \xi + \xi\left(\frac{\xi}{2} - \frac{\xi^2}{6} + \frac{\xi^3}{12} - \cdots\right).$$

Es sei vorübergehend:

$$g(\xi) = -\left(\frac{\xi}{2} - \frac{\xi^2}{6} + \frac{\xi^3}{12} - \cdots\right).$$

Dann wird:

$$p = \sqrt{\frac{n_0}{2\pi}}\,\frac{e^{n_0\xi\cdot g(\xi)}}{\sqrt{1+\xi}},$$

oder

$$p = \sqrt{\frac{n_0}{2\pi}}\cdot\frac{e^{-n_0\left(\frac{\xi^2}{2} - \frac{\xi^3}{6} + \frac{\xi^4}{12} - \frac{\xi^5}{20} + \cdots\right)}}{\sqrt{1+\xi}} \tag{6}$$

für

$$|\xi| = \left|\frac{n-n_0}{n_0}\right| < 1.$$

2. Fall. Man beobachtet nicht die in einer Zeiteinheit auftreffenden Teilchen, sondern mißt die Zeit, die vergehen muß, bis gerade n Teilchen den Auffänger erreicht haben. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß

n Teilchen die Zeit t und nicht mehr brauchen, die, daß in t sec n Teilchen auftreffen und zwischen t und $t + dt$ das $(n + 1)$-te Teilchen ankommt, d. h.

$$q_n\,dt = W_n\,\lambda\,dt = \frac{(\lambda t)^n \cdot e^{-\lambda t} \cdot \lambda\,dt}{n!}. \tag{7}$$

Dann ist, wie es sein muß,

$$\sum_{n=0}^{\infty} q_n\,dt = 1.$$

q_n hat sein Maximum für $t_0 = \frac{n}{\lambda}$.

Die mittleren Schwankungsquadrate berechnen sich folgendermaßen. Es ist:

$$\int_0^{\infty} (t - t_0)^2 \frac{(\lambda t)^n e^{-\lambda t}}{n!}\,\lambda\,dt = \int_0^{\infty} (t^2 - 2 t_0 t + t_0^2) \frac{(\lambda t)^n}{n!}\,e^{-\lambda t}\lambda\,dt$$

$$= \int_0^{\infty} \left(\frac{x^2}{\lambda^2} - \frac{2nx}{\lambda^2} + \frac{n^2}{\lambda^2}\right) \frac{x^n}{n!}\,e^{-x}\,dx = \frac{n}{\lambda^2}.$$

$$\sqrt{\overline{(t - t_0)^2}} = \frac{\sqrt{n}}{\lambda} = \frac{t_0}{\sqrt{n}}. \tag{8}$$

$$\sqrt{\frac{\overline{(t - t_0)^2}}{t_0^2}} = \frac{1}{\sqrt{n}}. \tag{9}$$

Es werde nun die Häufigkeit berechnet.

$$q_n = \frac{(\lambda t)^n}{n!}\,e^{-\lambda t} \cdot \lambda$$

hat sein Maximum Q_n für $\lambda t = n$. Dann ist

$$Q_n = \frac{n^n}{n!}\,e^{-n} \cdot \lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi n}}.$$

Ferner ist:

$$\frac{q_n}{Q_n} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n e^{-\lambda(t - t_0)},$$

also

$$q_n = \frac{\lambda}{2\pi n}\left(\frac{t}{t_0}\right)^n e^{-\lambda(t - t_0)} = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi n}}\,(1 + \tau)^n\,e^{-n\tau}$$

für

$$\tau = \frac{t - t_0}{t_0}.$$

Das ist aber:

$$q_n = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi n}} e^{n[\lg(1+\tau)-\tau]} = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi n}} e^{-n\left(\frac{\tau^2}{2}-\frac{\tau^3}{3}+\frac{\tau^4}{4}-\cdots\right)} \tag{10}$$

für

$$|\tau| = \left|\frac{t-t_0}{t_0}\right| < 1.$$

3. Fall. Es sollen nun die Gleichungen des 2. Falles noch für einen Sonderfall umgerechnet werden, daß nämlich nicht mit den Aufladezeiten t, sondern mit ihren Reziproken $u = \frac{1}{t}$ gerechnet wird. Dieser Fall liegt bei der hier angewandten Beobachtungs- und Rechnungsmethode vor, weil von dem beobachteten Gesamtstrom $\left(\approx \frac{1}{t}\right)$ zur Ermittlung des Photostromes der Eigengang der Apparatur abgezogen werden muß. Mit den hier erhaltenen Formeln wird also später zu rechnen sein.

Es wird gesetzt:

$$q_n(t)\,dt = r(u)\,du.$$

Nun ist

$$dt = -\frac{du}{u^2},$$

also

$$r_n(u) = \frac{1}{n!}\left(\frac{\lambda}{u}\right)^n e^{-\frac{\lambda}{u}} \frac{\lambda}{u^2}.$$

$r_n(u)$ hat ein Maximum für $u_0 = \frac{\lambda}{n}$. Dies hat den Wert:

$$R_n = \frac{n^n}{n!} e^{-n} \frac{n^2}{\lambda} = \frac{n^2}{\lambda\sqrt{2\pi n}};$$

also

$$\frac{r_n}{R_n} = \left(\frac{u_0}{u}\right)^{n+2} e^{-\lambda\left(\frac{1}{u}-\frac{1}{u_0}\right)},$$

$$r_n = \frac{n^2}{\lambda\sqrt{2\pi n}}\left(\frac{u_0}{u}\right)^{n+2} e^{-\lambda\left(\frac{1}{u}-\frac{1}{u_0}\right)}.$$

Es sei

$$\sigma = \frac{u-u_0}{u_0}.$$

Dann ist:

$$r_n = \frac{n^2}{\lambda\sqrt{2\pi n}} \cdot \frac{(1+\sigma)^{-n} e^{n\frac{\sigma}{1+\sigma}}}{(1+\sigma)^2} = \frac{n^2}{\lambda\sqrt{2\pi n}} \cdot \frac{e^{n\left[\frac{\sigma}{1+\sigma}-\lg(1+\sigma)\right]}}{(1+\sigma)^2}. \tag{11}$$

Dies läßt sich noch umformen in:

$$r_n = \frac{n^2}{\lambda\sqrt{2\pi n}} \cdot \frac{e^{-n\left(\frac{\sigma^2}{2} - \frac{2}{3}\sigma^3 + \frac{3}{4}\sigma^4 - \cdots\right)}}{(1+\sigma)^2} \quad \text{für} \quad -1 < \sigma < +\infty. \tag{12}$$

Die mittleren Schwankungsquadrate ergeben sich folgendermaßen:

Es ist mit der Substitution $t = \frac{1}{u}$:

$$\frac{1}{n!}\int_0^\infty \left(u - u_0\right)^2 \left(\frac{\lambda}{u}\right)^n e^{-\frac{\lambda}{u}} \frac{\lambda}{u^2}\, du = \frac{1}{n!}\int_0^\infty \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0}\right)^2 (\lambda t)^n e^{-\lambda t}\, \lambda\, dt$$

$$= \frac{\lambda^2}{n!}\int_0^\infty \left(\frac{1}{x^2} - \frac{2}{nx} + \frac{1}{n^2}\right) x^n e^{-x}\, dx$$

$$= \frac{\lambda^2}{n!}\left[(n-2)! - \frac{2}{n}(n-1)! + \frac{n!}{n^2}\right]$$

$$= \frac{\lambda^2}{n!}\frac{(n-2)!}{n} = \frac{\lambda^2}{n^3}.$$

$$\sqrt{\overline{(u-u_0)^2}} = \frac{\lambda}{n^{3/2}}. \tag{13}$$

$$\sqrt{\frac{\overline{(u-u_0)^2}}{u_0^2}} = \frac{1}{\sqrt{n}}. \tag{14}$$

Die ganzen bisher abgeleiteten Gleichungen gelten, wie bereits erwähnt, nur für den Fall, daß $n \gg 1$ ist. Da, wie später aus den Messungen folgen wird, noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen Fall berechnet werden muß, wo diese Annahme nicht mehr zutrifft, seien die strengen Lösungen hier kurz angegeben [1]).

Es ergibt sich zunächst, daß das Maximum der Wahrscheinlichkeit nicht mit dem Mittelwert zusammenfällt. Es ist der wahrscheinlichste Wert

$$u_0 = \frac{\lambda}{n+2},$$

der Mittelwert dagegen

$$u_0' = \frac{\lambda}{n}.$$

[1]) Allerdings werden das Poissonsche Theorem und die Stirlingsche Formel noch als genügend genau angesehen.

Werden zunächst die Abweichungen gegen den wahrscheinlichsten Wert und ihre Wahrscheinlichkeit berechnet, so ergibt sich, da

$$R_n = \frac{(n+2)^{n+2}}{\lambda \cdot n!} e^{-(n+2)} = \frac{(n+1)(n+2)}{\lambda \sqrt{2\pi(n+2)}}$$

und

$$r_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{\lambda}{u}\right)^n e^{-\frac{\lambda}{u}} \frac{\lambda}{u^2},$$

$$\frac{r_n}{R_n} = \left(\frac{u_0}{u}\right)^{n+2} e^{-\lambda\left(\frac{1}{u}-\frac{1}{u_0}\right)}$$

oder

$$r_n = \frac{(n+1)(n+2)}{\lambda \sqrt{2\pi(n+2)}} \left(\frac{u_0}{u}\right)^{n+2} e^{-\lambda\left(\frac{1}{u}-\frac{1}{u_0}\right)}.$$

Es sei

$$\sigma = \frac{u - u_0}{u_0};$$

dann ist

$$\frac{u}{u_0} = \sigma + 1$$

und

$$1 + \frac{u_0}{u} = 1 - \frac{1}{1+\sigma}.$$

Also wird die Wahrscheinlichkeit r_n für eine prozentuale Abweichung σ vom wahrscheinlichsten Wert u_0

$$r_n = \frac{(n+1)(n+2)}{\lambda \sqrt{2\pi(n+2)}} (1+\sigma)^{-(n+2)} e^{(n+2)\frac{\sigma}{1+\sigma}}$$

$$= \frac{(n+1)(n+2)}{\lambda \sqrt{2\pi(n+2)}} e^{(n+2)\left[\frac{\sigma}{1+\sigma} - \lg(1+\sigma)\right]}. \tag{15}$$

Bezeichnet man mit σ' die prozentuale Abweichung vom Mittelwert u_0', so läßt sich zeigen, daß dann die Relation besteht:

$$\sigma = \sigma'\left(1 + \frac{2}{n}\right) + \frac{2}{n}. \tag{16}$$

In Gleichung (15) eingesetzt, ergibt dies nach einigem Umformen für die Wahrscheinlichkeit r_n' der Abweichung σ' vom Mittelwert den Ausdruck:

$$r_n' = \frac{(n+1)(n+2)}{\lambda \sqrt{2\pi(n+2)}} \cdot e^{(n+2)\left[\frac{\sigma'}{1+\sigma'} - \lg(1+\sigma') + \frac{1}{1+\sigma'} \cdot \frac{2}{n\left(1+\frac{2}{n}\right)} - \lg\left(1+\frac{2}{n}\right)\right]}. \tag{17}$$

§ 4. Die Messungen. Die Messungen verliefen in folgender Weise:

Zunächst wurde bei gleichbleibender Belichtung (bzw. unter Interpolation auf gleiche Lichtstärke) der Zusammenhang von Photostrom und beschleunigender Spannung untersucht. Nach jedesmaligem Anlegen einer höheren Spannung mußten bis zum Beginn einer neuen Messung mehrere Tage vergehen, bis der „Dunkelgang" zu erträglich kleinen Werten herabgesunken und praktisch konstant geworden war. Nach seiner Messung wurde die Belichtung eingeschaltet und eine Stunde nachher mit den eigentlichen Messungen begonnen. Dank der getroffenen Vorsichtsmaßnahmen war die Konstanz der Apparatur so vorzüglich, daß während einer Meßreihe, die sich immer über mehrere Stunden ausdehnte, der Lampenstrom so gut wie gar nicht und die beschleunigende Spannung in Stufen von Bruchteilen eines Millionstel bis zu einem Gesamtbetrage von wenigen Hunderttausendstel nachreguliert zu werden brauchten.

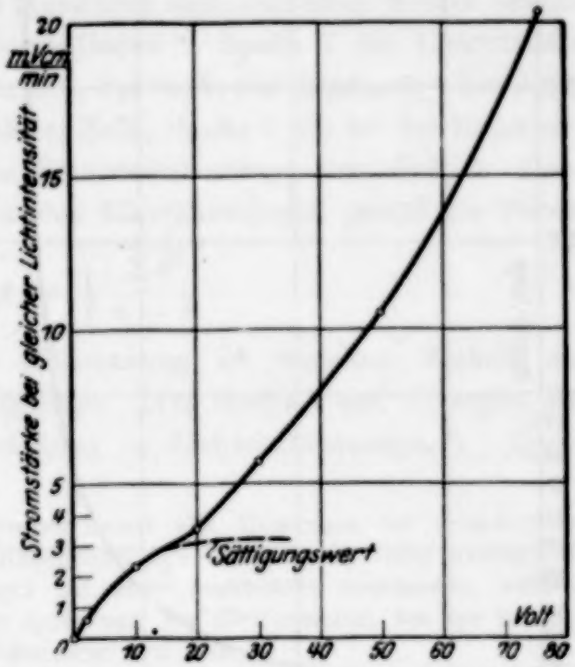


Fig. 3.

Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Heizstromstärke und Lampenhelligkeit, so wie diese von der Zelle empfunden wurde. (Als Hilfsabszisse sind die Werte des Widerstandes im Kompensationskreis aufgetragen, aus denen die Heizstromstärke berechnet worden ist. Die Helligkeit bei 1,8 Ω ist willkürlich gleich 1 gesetzt.) Aus dieser Kurve folgt, wie bereits erwähnt, daß die Lampenhelligkeit sich prozentual etwa 20mal stärker als der Lampenstrom änderte, daß aber die Kompensationsschaltung ausreichte, um ihre Konstanz auf 1 Prom. zu gewährleisten.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des Photostroms von der beschleunigenden Spannung bei gleicher Lichtstärke. Die Extrapolation des nach oben konvexen Teiles der Kurve ergibt den Sättigungswert des reinen Elektronenstroms, der hier nicht direkt zu erhalten ist, weil sich die

Wirkung der Stoßionisation schon überlagert. Trotzdem dürfte die Unsicherheit in der Bestimmung dieses Sättigungswertes 15 bis 20 Proz. nicht überschreiten. Fig. 4 zeigt die Größe des Verstärkungsfaktors bei den einzelnen beschleunigenden Spannungen, d. h. das Verhältnis des lichtelektrischen Stromes bei der zu untersuchenden Spannung zu dem extrapolierten Sättigungswert (auf gleiche Belichtung bezogen).

Zur Bestimmung des allgemeinen Apparatfehlers wurden zahlreiche Messungen bei Spannungen von 10 bis 50 Volt benutzt, bei denen wegen der geringen Verstärkung die jedesmal übergangene Photoelektronenmenge so groß war, daß ihre zu erwartende Schwankung weit unterhalb der Apparatschwankung lag. Auf eine Wiedergabe dieser Messungen sei hier verzichtet. Die Größe des Apparatfehlers wurde als unabhängig von der Stromstärke und der Elektrizitätsmenge, über die summiert wurde, zu $\pm$ 2100 Elektronen gefunden. Mit dieser Genauigkeit — allerdings nur beim Arbeiten während der Nacht — konnte also der Übergang einer Elektrizitätsmenge gemessen werden, wobei es gleichgültig war, innerhalb welcher Zeit er erfolgte und wieviel Elektronen übergingen.

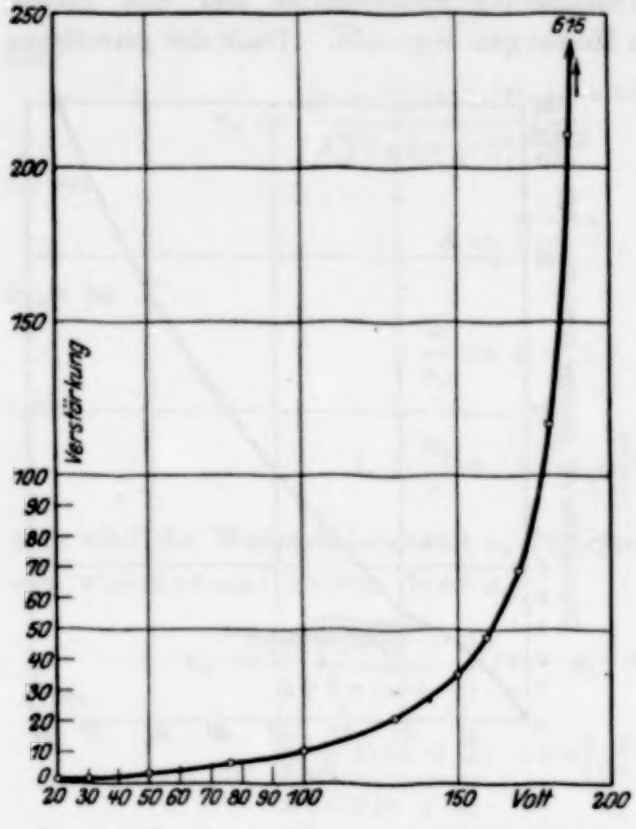


Fig. 4.

Von 100 Volt beschleunigender Spannung an begannen die gesuchten Schwankungen, d. h. die durch die Zufälligkeit der Elektronenaustritte bedingten, die Apparatschwankungen an Größe zu übertreffen. Von dieser Verstärkung an (etwa 11fach) wurden sie deshalb systematisch untersucht.

Da die Theorie eine Unabhängigkeit der relativen Schwankung von der Stromstärke fordert, wurde diese durch Variieren der Entfernung der

Belichtungslampe innerhalb einer Meßreihe[1]) etwa im Verhältnis 1 : 16 verändert. Die Elektrizitätsmenge, über die summiert wurde, variierte ebenfalls (1 : 10); endlich erfolgte die Reihenfolge der Belichtung mit den Intensitätsverhältnissen 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ völlig willkürlich. Zwischen den einzelnen Meßreihen lag immer ein Zeitraum von 3 Tagen.

Das Zahlenmaterial der Meßreihen ist in der Tabelle enthalten. Spalte 1 gibt die angelegte Zellspannung an, Spalte 2 den dazugehörigen Verstärkungsfaktor, Spalte 3 die Stromstärke, mit der die Lampe brannte, Spalte 4 die ungefähre Belichtungsstärke in relativem Maße, Spalte 5 die Zahl der Einzelmessungen (es sind stets sämtliche Einzelbeobachtungen in kontinuierlicher Folge ohne Ausschluß auch nur eines Wertes benutzt worden), Spalte 6 die mittlere Aufladezeit, Spalte 7 die Elektrizitätsmenge, über die summiert wurde[2]), Spalte 8 den Eigengang der Apparatur bei lichtdichtem Abschluß der Zelle, Spalte 9 die bei der Belichtung pro Zeiteinheit übergegangene Elektrizitätsmenge einschließlich dieses Eigenganges, Spalte 10 die aus den Einzelmessungen gemäß der Formel

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Sigma \delta^2}{n-1}}$$

berechnete mittlere absolute Schwankung in derselben Einheit und Spalte 11 dieselbe in relativem Maße. Aus Spalte 7 und 11 ergibt sich die absolute Größe der Schwankung in Elektrizitätsmengen[3]). Dieser

---

[1]) Unter einer Meßreihe werden immer alle Messungen bei verschiedenen Lichtstärken, aber gleicher beschleunigender Spannung, unter einer Messung die dementsprechenden Einzelmessungen bei einer Lichtstärke verstanden, während eine Einzelmessung die einmalige Aufladung des Elektrometers bis zur Kompensation einer bestimmten Elektrizitätsmenge bedeutet.

[2]) Zur leichteren Rechnung sind hier Elektrizitätsmengen und Stromstärken nicht in E.-Q. und E.-Q./min, sondern in einer Zwischeneinheit angegeben, mVcm bzw. mVcm/min (siehe G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **52**, 666, 1917). Zur Umrechnung sei bemerkt, daß 1 mVcm = 7000 E.-Q. und 1 mVcm/min = 116 E.-Q./sec = $1{,}82 \cdot 10^{-17}$ Amp.

[3]) Diese Umrechnung ist wegen der Korrektion durch den Apparatfehler erforderlich. Sonst ergäbe sich die mittlere relative Schwankung auch aus den Spalten 8, 9 und 10 durch die Beziehung

$$\varepsilon = \frac{\Delta J}{J - i}.$$

Es wurde versuchsweise, um die Umrechnung zu sparen und gleichzeitig auch eine objektive Aufzeichnung zu haben, mit photographischer Registrierung gearbeitet, wobei alle Minute der Stand des Elektrometerfadens durch Aufleuchten einer Lampe auf einer mit photographischem Papier bespannten Registrierwalze markiert und der Lichtzeiger durch die Kompensationsschaltung wieder zurückgeworfen wurde, wenn er von der Walze heruntergekommen war. Die Auswertung

Wert, in Spalte 12 eingetragen, muß noch korrigiert werden, da in ihm noch die Apparatschwankung enthalten ist. Die korrigierte Schwankung (die Korrektion erfolgte gemäß der Gleichung

$$\delta_{Q\,\mathrm{korr.}} = \sqrt{\delta^2_{Q\,\mathrm{beob.}} - \delta^2_{\mathrm{Appar.}}}, \quad \delta_{\mathrm{Appar.}} = 0{,}3\ \mathrm{mVcm})$$

steht in Spalte 13 und ist nun in Zusammenhang zu bringen mit der durch Licht übergegangenen Elektrizitätsmenge (Spalte 14), so daß Spalte 15 dann endlich die gesuchte Schwankung der lichtelektrisch ausgelösten Elektrizitätsmenge in Prozenten enthält.

Nun zu der theoretischen Schwankung. Spalte 16 enthält die Zahl der primären Photoelektronen (Spalte 14 umgerechnet in Elektronen und dividiert durch den Verstärkungsfaktor), Spalte 17 gibt ihre gemäß der Gleichung

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{z}}$$

berechnete mittlere relative Schwankung an.

Das Verhältnis der beobachteten zu der theoretischen Schwankung ist für jede Messung in Spalte 18 enthalten. Da eine Abhängigkeit von Belichtungsstärke und Beobachtungszeit nicht festzustellen ist, sind die Werte für die gleiche Spannung zu einem Mittelwert vereinigt (Spalte 20), wobei den einzelnen Messungen gemäß der Anzahl der Einzelbeobachtungen (d. h. der Quadratwurzel daraus) und des Einflusses der Apparatschwankung verschiedene Gewichte beigelegt wurden [Spalte 19] [1]).

§ 5. Diskussion der Ergebnisse. In Fig. 5 sind die Ergebnisse der Messungen aus der Tabelle graphisch dargestellt. Als Ordinate ist der Verstärkungsfaktor, als Abszisse das Verhältnis $\bar{\varepsilon}_{\mathrm{beob.}}/\bar{\varepsilon}_{\mathrm{theor}}$ aufgetragen. Die Größe der Pfeile gibt die Genauigkeit des Mittelwertes

---

dieser Messungen gestaltete sich aber dadurch komplizierter, daß die Skale nicht genügend linear war und dadurch Umrechnungen bedingt wurden. Vor allem zeigte sich aber, daß bei den geringen Schwankungen die optische Methode die photographische an Genauigkeit übertraf, weil das Auge den Durchgang durch das Fadenkreuz exakter bestimmen konnte, als das photographische Papier die Stellung der Lichtmarke markierte; denn zum Erzielen einer vernünftigen Marke war eine Belichtungsdauer von 1 bis 2 Sek. notwendig, wodurch aber — besonders bei großen Aufladegeschwindigkeiten — die Marke zu sehr auseinandergezogen wurde.

[1]) Der Einfluß der Korrektion durch den Apparatfehler geht durch Vergleich von Spalte 12 und 13 hervor. Man erkennt, daß er von 150 Volt Zellspannung an nur noch als Korrektion innerhalb der Meßgenauigkeit aufzufassen und nachher sogar ganz zu vernachlässigen ist.

an, wie sie sich nach bekannten Formeln aus den 5 Messungen berechnen läßt. Man erkennt, daß die Kurve bis zu einer etwa fünfzigfachen Verstärkung innerhalb der Meßgenauigkeit um den verlangten Wert 1 schwankt, dann aber stark ansteigt und sich mit wachsender Verstärkung anscheinend immer mehr von dem geforderten Werte 1 entfernt.

Es fragt sich nun, wieweit die gefundene Häufigkeitsverteilung mit der theoretisch berechneten übereinstimmt. Es sei dies zunächst

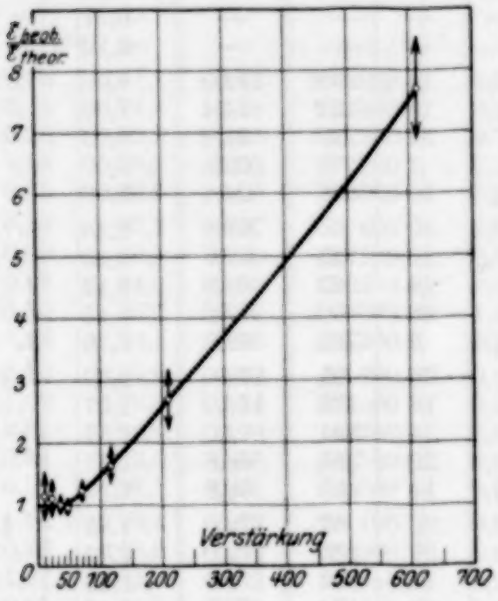


Fig. 5.

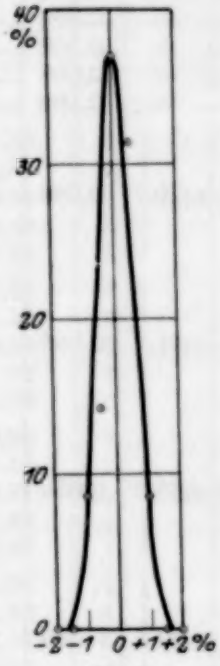


Fig. 6.

für einen Punkt der Kurve durchgeführt, wo $\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}/\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}} = 1$ ist. Die Gleichungen dafür wurden früher entwickelt. Selbstverständlich ist gerade für diese Art der Darstellung die Zahl der Einzelmessungen eine viel zu geringe, als daß man gegebenenfalls genaue Übereinstimmung verlangen könnte, doch gewinnt man wenigstens einen Überblick. In Fig. 6 zeigen die mit ○ markierten Punkte die gefundene Häufigkeitsverteilung bei 150 Volt Zellspannung ($k = 35{,}2$, $L = 1$, siehe Tabelle, das genaue Zahlenmaterial ist nicht abgedruckt). Die Breite des Bereichs, in dem die Einzelmessungen zusammengefaßt wurden, betrug 0,5 Proz. Die ausgezogene Kurve stellt die gemäß Gleichung (12) berechnete Häufigkeitsverteilung dar. Wenn man bedenkt, daß nur 35 Einzelmessungen zur Verfügung standen, so kann man wohl von einer Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten sprechen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zellspannung	Verstärkung	Lampenstromstärke	Belichtungsstärke	Zahl der Einzelmessungen	Mittlere Aufladezeit für jede Einzelm.	Übergegangene Elektrizitätsmenge	Eigengang	Gesamtstromstärke	Mittlere Stromstärkenschwankung (absol.)
V	k	A	L	n	t	Q	i	J	ΔJ
Volt	—	Amp.	—	—	sec	mVcm	mVcm/min	mVcm/min	mVcm/min
0	—	0,637	3,53 . 1	—	—	—	< 0,15	< 0,25	—
2	—	0,637	3,53 . 1	—	—	—	0,26	2,38	—
10	—	0,566	1,00 . 1	—	—	—	0,20	2,50	—
20	—	0,566	1,00 . 1	—	—	—	0,60 [1])	4,15	—
30	—	0,566	1,00 . 1	—	—	—	0.24	6,00	—
50	—	0,566	1,00 . 1	—	—	—	0,37	10,94	—
76	—	0,566	1,00 . 1	—	—	—	2,10 [1])	22,46	—
100	10,7	0,566	1,00 · 1	14	293	172,0	1,00	35,27	0,166
			1/2	18	111	34,4	1,00	18,57	0,208
			1/4	32	212	34,4	1,00	9.72	0,101
			1/8	7	758	68,8	1,00	5,44	0,026
			1/16	10	636	34,4	1,00	3,24	0,037
130	21,1	0,566	1,00 · 1	50	60	68,8	1,18	68,87	0,488
			1/2	20	115	68,8	1,13	35,98	0,313
			1/4	18	223	68,8	1,13	18,55	0,139
			1/8	28	100	17,2	1,13	10,03	0,276
			1/16	6	730	68,8	1,13	5,65	0,042
150	35,2	0,566	1,00 · 1	35	91	172,0	1,37	113,9	0,626
			1/2	18	176	172,0	1,37	58,7	0,380
			1/4	14	341	172,0	1,37	30.32	0,152
			1/8	20	254	68,8	1,37	16,24	0,145
			1/16	14	469	68,8	1,37	8,81	0,078
160	47,5	0,566	1,00 · 1	28	67	172,0	1,43	153,4	1,05
			1/2	28	130	172,0	1,43	79,6	0,43
			1/4	16	254	172,0	1,43	40,68	0,263
			1/8	25	194	68,8	1,43	21,28	0,209
			1/16	19	360	68,8	1,43	11,47	0,114
170	69	0,509	0,35 · 1	19	132	172,0	1,72	78,4	0,66
			1/2	18	253	172,0	1.72	40,91	0,376
			1/4	20	192	68,8	1.72	21,50	0,314
			1/8	15	354	68,8	1,72	11.67	0,181
			1/16	12	620	68,8	1,72	6,67	0,099
180	117	0,509	0,35 · 1	40	78	172,0	2,45	132,6	1,89
			1/2	20	150	172,0	2,45	69,0	1,02
			1/4	30	115	68,8	2,45	35.7	0,83
			1/8	40	108	34.4	2,45	19,12	0,74
			1/16	14	380	68,8	2,45	10,86	0,30
186	211	0,509	0,35 · 1	36	43,4	172,0	3,00	238,3	8,3
			1/2	37	83,4	172,0	3,00	123,8	3,8
			1/4	37	50,3	86,0	3,00	63,1	3,53
			1/8	30	123	68,8	3,00	33,6	2,09
			1/16	32	109	34,4	3,00	18,94	1,11
190	615	0,443	0,067 · 1	37	74	172,0	7,2	140	18,3
			1/2	40	69	86,0	7,2	75	15,4
			1/4	33	98	68,8	7,2	42,2	13,7
			1/8	40	83	34,4	7,2	25,0	7,9
			1/16	40	62	17,2	7,2	16,7	7,7

[1]) Eigengang noch groß, da bald nach Anlegen der Spannung gemessen.

11 Mittlere Stromstärkenschwank. in Proz. $\Delta J \cdot \frac{100}{J}$ Proz.	12 Schwankung. d. Elektrizitätsm. b. gleich. Zeit δ_Q mVcm	13 Korrig. Elektrizitätsm. Schwankung δ_Q korr. mVcm	14 Durch Licht übergeg. Elektrizitätsm. $Q-q$ mVcm	15 Schwankung. d. Elektrizitätsm. in Proz. $\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}$ Proz.	16 Zahl der primären Photoelektronen Z –	17 Mittlere Schwankung dieser Zahl in Proz. $\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}}$ Proz.	18 Verhältnis von beob. und theor. Schwankungen $\frac{\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}}{\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}}}$ –	19 Ungef. Gew. p –	20 Mittelwert für jede Meßreihe $\left(\frac{\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}}{\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}}}\right)_V$ –
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,47	0,81	0,75	167,1	0,45	109 200	0,30	1,50	2	
1,12	0,39	0,24	32,6	0,74	21 300	0,69	1,07	1	
1,04	0,36	0,20	30,9	0,65	20 200	0,71	0,91	1	$1{,}14 \pm 0{,}40$
0,48	0,33	0,14	56,2	0,25	36 700	0,52	0,48	1	
1,15	0,40	0,26	23,8	1,09	15 550	0,80	1,36	1	
0,71	0,49	0,38	67,7	0,57	22 400	0,67	0,85	3	
0,87	0,60	0,52	66,6	0,78	22 100	0,67	1,16	2	
0,75	0,51	0,42	64,6	0,65	21 400	0,69	0,94	2	$1{,}10 \pm 0{,}30$
2,68	0,46	0,35	15,3	2,29	5 075	1,41	1,62	2	
0,75	0,52	0,42	55,1	0,76	18 300	0,74	1,03	1	
0,55	0,95	0,90	169,9	0,53	33 800	0,54	0,98	2	
0,65	1,11	1,07	168,0	0,64	33 400	0,55	1,16	1	
0,50	0,86	0,81	164,2	0,50	32 700	0,55	0,91	1	$0{,}99 \pm 0{,}10$
0,89	0,62	0,54	63,0	0,86	12 500	0,89	0,97	1	
0,79	0,61	0,53	58,1	0,91	11 500	0,93	0,97	1	
0,69	1,18	1,14	170,4	0,67	25 100	0,63	1,06	4	
0,54	0,93	0,88	168,9	0,52	24 900	0,63	0,82	4	
0,65	1,11	1,07	165,9	0,65	24 450	0,64	1,01	3	$0{,}95 \pm 0{,}10$
0,98	0,68	0,61	64,2	0,95	9 450	1,03	0,92	4	
1,00	0,69	0,62	60,2	1,03	8 860	1,06	0,97	3	
0,84	1,45	1,41	168,2	0,84	17 070	0,77	1,09	5	
0,92	1,58	1,55	164,7	0,94	16 700	0,78	1,20	5	
1,46	1,00	0,95	63,3	1,50	6 430	1,25	1,20	5	$1{,}23 \pm 0{,}12$
1,55	1,07	1,02	58,6	1,74	5 950	1,30	1,34	4	
1,48	1,02	0,97	51,0	1,91	5 180	1,39	1,37	4	
1,43	2,45	2,44	168,8	1,44	10 100	1,00	1,44	10	
1,48	2,54	2,53	165,9	1,52	9 930	1,00	1,52	7	
2,32	1,60	1,57	64,1	2,45	3 840	1,61	1,52	9	$1{,}64 \pm 0{,}24$
3,87	1,33	1,30	30,0	4,33	1 790	2,36	1,84	10	
2,76	1,90	1,87	53,3	3,51	3 190	1,77	1,98	6	
3,50	6,00	6,00	169,8	3,53	5 630	1,33	2,65	1	
3,07	5,29	5,29	167,8	3,15	5 560	1,34	2,35	1	
5,60	4,82	4,82	81,9	5,9	2 850	1,87	3,16	1	$2{,}68 \pm 0{,}45$
6,2	4,28	4,28	62,6	6,8	2 075	2,19	3,10	1	
5,9	2,02	2,00	28,9	6,9	958	3,24	2,13	1	
13,0	22,5	22,5	163,1	13,8	1 860	2,3	6,0	1	
20,5	17,7	17,7	77,7	22,8	885	3,4	6,7	1	
32	22,0	22,0	57,1	39	650	3,9	10,0	1	$7{,}7 \pm 1{,}6$
31,5	10,8	10,8	24,4	44	280	5,9	7,5	1	
46	7,9	7,9	10,0	79	114	9,4	8,4	1	

Bis zu einer etwa 50fachen Verstärkung sind also die beobachteten Schwankungen innerhalb der Meßgenauigkeit von 10 bis 20 Proz. in Übereinstimmung mit der theoretisch geforderten, die sich aus der durch anderweitige Messungen bekannten Größe der Elementarladung berechnen läßt.

Umgekehrt gestatten die Schwankungen somit eine direkte Berechnung des Elementarquantums mit einer Genauigkeit von 20 Proz.

Aus der Übereinstimmung der beobachteten Schwankung mit der theoretisch berechneten folgt weiter, daß tatsächlich jeder Austritt eines Elektrons als Zufallsereignis im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung aufzufassen ist, insbesondere, daß er ohne Einfluß auf den Austritt oder Nichtaustritt eines benachbarten Elektrons bleibt [1]).

Die Verstärkung durch Stoßionisation ist nur in einem kleinen Bereich (bis etwa 50fach) praktisch als verzerrungsfrei zu bezeichnen.

Von einer etwa 50fachen Verstärkung an weicht die beobachtete Schwankung von der berechneten mehr und mehr ab. Es liegt zunächst kein Grund vor, die Ursache auf größere Schwankungen in dem Austritt der Primärelektronen zu schieben, sondern es liegt nahe, dafür die Verstärkung durch Ionenstoß verantwortlich zu machen [2]). Es sei also angenommen, daß die Primärelektronen auch weiterhin nur die normale Schwankung haben, daß sich jedoch nun eine Schwankung der Verstärkung bemerkbar macht. Diese Schwankungen steigen mit wachsender Verstärkung rasch an. Kurz vor dem Entladungspotential machen

---

[1]) Auf ganz anderem Wege sind in neuester Zeit andere Forscher zu dem gleichen Ergebnis gelangt. Auf Grund des von Schottky entdeckten sogenannten „Schroteffekts" (Ann. d. Phys. **57**, 541, 1918) hat Hartmann versucht, die Größe des Elementarquantums auf diesem Wege zu bestimmen (Ann. d. Phys. **65**, 51, 1921; Phys. ZS. **23**, 436, 1922). Die Versuche ergaben — nach Berücksichtigung einiger die Messungen fälschenden Nebeneinflüsse (Fürth, Phys. ZS. **23**, 354, 1922) — eine Übereinstimmung des gefundenen Elementarladungswertes mit dem bekannten wenigstens der Größenordnung nach. In neuester Zeit sind diese Versuche von einigen amerikanischen Forschern wiederholt worden, angeblich mit so großem Erfolg, daß sich daraus eine e-Bestimmung mit einer an die Millikansche Methode heranreichenden Genauigkeit erzielen lassen soll (A. W. Hull und N. H. Williams, Phys. Rev. **25**, 112, 1925, kurzer Sitzungsbericht).

[2]) Daß es sich hier nicht schon um Lichtdichteschwankungen handelt (Elster und Geitel, Phys. ZS. **13**, 476, 1912), folgt daraus, daß die „Ausbeute" beim lichtelektrischen Prozeß immer nur minimal ist. Bothe und Geiger (l. c.) geben sie für ihre Apparatur (Röntgenstrahlen!) zu $^1/_{1000}$ an, während sich aus den Angaben von Marx und Lichtenecker (Ann. d. Phys. **41**, 124, 1913) ein Wert von 0,1 Prom. errechnen läßt. Von gleicher Größenordnung dürfte sie auch in der hiesigen Anordnung gewesen sein.

sie sich auch in elektrisch unempfindlicheren Anordnungen durch die bekannten „Stöße" des Elektrometerfadens bemerkbar [1]).

Es erscheint dem Verfasser gewagt, aus der relativ geringen Anzahl von Messungen, die er in diesem Bereich gemacht hat, eingehendere Schlüsse zu ziehen, besonders da die Anordnung für diese Messungen noch nicht allen Anforderungen genügte; doch schien ihm das bis jetzt vorliegende Material einer kurzen Diskusion wert zu sein.

Fig. 7 enthält ausführlich als Beispiel die Messungen bei 180, 186 und 190 Volt (zu höheren Spannungen konnte wegen der Nähe des

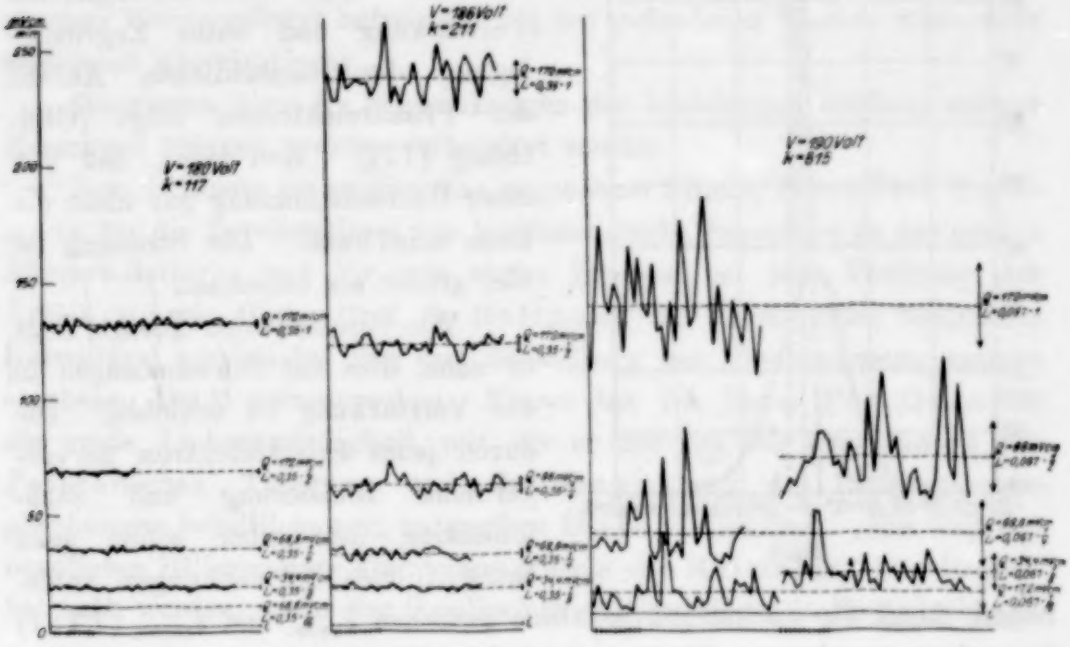


Fig. 7.

Glimmpotentials nicht gegangen werden). Bei jeder Spannung wurden wieder Messungen mit 5 verschiedenen Lichtintensitäten gemacht. Die Stromstärken (Reziproka der Aufladezeiten) sind als Ordinaten aufgetragen, während als Abszissen die Einzelmessungen so aufeinander folgen, wie sie gemacht wurden. Der ausgezogene schwache Strich (i) gibt den Eigengang der Apparatur an. Man erkennt deutlich das starke Wachsen der Absolutwerte der Schwankungen und ihre immer größer werdende Streuung mit wachsender Verstärkung. Die Rechnung zeigt (siehe die Tabelle), daß bei diesen Verstärkungen das Verhältnis $\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}/\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}}$ wesentlich größer ist als 1 (siehe Fig. 5).

[1]) Siehe auch die Arbeit von E. Meyer, Phys. ZS. 11, 215. 1910.

Es fragt sich nun noch, wieweit hier die Häufigkeitsverteilung mit der theoretisch berechneten übereinstimmt. Dies zeigt Fig. 8 für eine Messung bei 190 Volt Zellspannung ($k = 615$, $L = 0{,}35$, $\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}/\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}} = 7{,}7$ [Mittelwert]). Die Darstellung ist analog der Fig. 6 und unterscheidet sich von ihr nur dadurch, daß hier die mit ○ markierten Punkte die prozentuale Anzahl der Einzelmessungen im Bereich von je 10 Proz. (dort waren es 0,5 Proz.) bezeichnen. Die gestrichelte Kurve gibt die berechnete Verteilung, wie sie aus der Annahme einer schwankungsfreien Verstärkung und unter Zugrundelegung der tatsächlichen Anzahl der Primärelektronen folgt [Gleichung (12)]. Man sieht, daß von einer Übereinstimmung gar nicht die Rede sein kann. Die Streuung ist viel größer als berechnet.

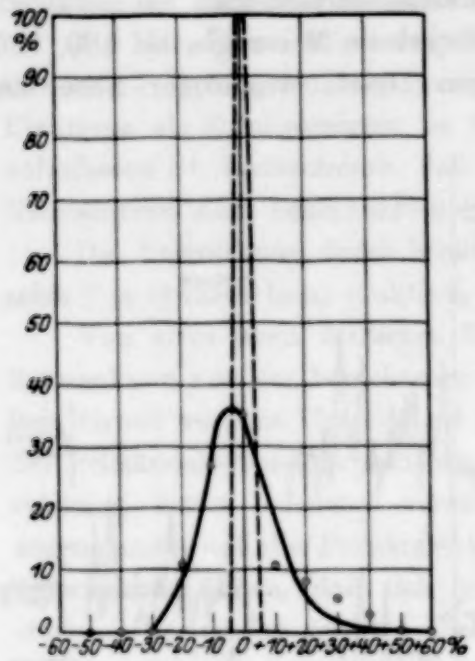


Fig. 8.

Wie bereits vorher gesagt, liegt es nahe, dies auf Schwankungen in der Verstärkung zu schieben. Die durch jedes Primärelektron hervorgerufene Ionisierung und Stoßionisation muß aber schon ganz beträchtlichen Schwankungen unterliegen, damit ein solches Mißverhältnis zwischen $\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}$ und $\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}}$ (7,7 : 1) herauskommen kann. Nun sind ja für die Größe der Schwankung gerade die Extremwerte maßgebend. Da

$$\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}} = \frac{1}{\sqrt{Z}},$$

entspricht das Verhältnis $\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}/\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}} = 7{,}7$ nicht Z, sondern nur $\frac{Z}{7{,}7^2}$ „wirksamen“ Einzelereignissen. Man könnte also die tatsächlich beobachteten großen Schwankungen durch die Annahme erklären, daß von den Z Primärelektronen der größte Teil nur sehr kleine, ein geringer Bruchteil aber ein Vielfaches hiervon betragende Verstärkungen erfährt, die sich so verteilen müssen, daß sich der beobachtete Verstärkungsfaktor als Mittelwert ergibt. In ganz grober Annäherung — unter Vernachlässigung der kleinen Verstärkungen und Gleichsetzung aller großen —

könnte man sagen, daß von den Z Elektronen nur $Z \Big/ \left(\frac{\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}}{\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}}}\right)^2$ „wirksam“ sind und die Verstärkung $k \cdot \left(\frac{\bar{\varepsilon}_{\text{beob.}}}{\bar{\varepsilon}_{\text{theor.}}}\right)^2$ erfahren.

Dann ergeben sich Schwankungen von der beobachteten Größe. Dies zeigt für das erst gewählte Beispiel Fig. 8, wo für die wenigen „wirksamen“ Elektronen $\left(\text{in diesem Falle nur } \frac{1860}{7{,}7^2} = 32\right)$ die gemäß der Gleichung (17) berechnete Häufigkeitsverteilung durch die ausgezogene Kurve dargestellt worden ist. Man erkennt, daß die doch recht rohen Annahmen über die Verteilung der Schwankung der Stoßionisation zu einer Kurve geführt haben, die mit den gefundenen Werten wenigstens annähernd übereinstimmt.

Genaueres über die Schwankungen der Ionisierung dürften weitere Messungen bringen, welche vorbereitet werden.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Kaufmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, besonders zu der großen Akomet-Batterie, und für sein stetes Interesse an dem Fortgang der Arbeit, so wie Herrn Prof. G. Hoffmann für mannigfache technische Ratschläge, speziell bei Bau und Behandlung des Elektrometers, meinen ergebenen Dank auszusprechen. Ferner bin ich Herrn Prof. Gans für die große Liebenswürdigkeit, mit der er mir bei der Umrechnung des Poissonschen Theorems und der Entwicklung der Schwankungsgleichungen behilflich war, zu großem Danke verpflichtet. Ein Teil der benötigten Hilfsapparate konnte aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft beschafft werden, wofür der Gesellschaft auch an dieser Stelle gedankt sei.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1926.

Zur Arbeit von R. A. Millikan und J. S. Bowen. „Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprungs. I. Pilotballonbeobachtungen in großen Höhen."

Von Werner Kolhörster in Berlin.

(Eingegangen am 18. Juni 1926.)

Als Ergebnis von vier Registrierballonaufstiegen haben Millikan und Bowen nur einen einzigen, von Temperatureffekten entstellten Mittelwert der Höhenstrahlung für eine noch dazu ganz unbestimmte Höhe zwischen 5—15,4—5 km erhalten können. Gestützt auf einen solchen Wert, bestreiten sie die Ergebnisse meiner rund 1000 wohldefinierten und übereinstimmenden Mittelwerte aus den Jahren 1913 und 1914, um im Jahre 1925 die Höhenstrahlung neu zu entdecken.

In der angeführten Arbeit[1]) wird zum ersten Male endgültiges Material über die im Phys. Rev. (2) **22**, 198, 1923 kurz veröffentlichten und dann zu weitgehenden Schlußfolgerungen[2]) benutzten Ergebnisse von Pilotballonaufstiegen zur Messung der Höhenstrahlung mitgeteilt. Von diesen Versuchen hieß es bisher[2]): „Es gelang uns, vier kleine Registrierelektroskope mit Pilotballonen beinahe auf die doppelte Höhe, als man sie bisher erreicht hatte, aufsteigen zu lassen. Es ergab sich endgültig, daß eine Strahlung von den angenommenen Eigenschaften nicht existiert, da unsere beobachteten Entladungsstärken nicht mehr als ein Viertel der berechneten Beträge ausmachten."

Nach der inzwischen veröffentlichten endgültigen Mitteilung[1]) stellen sich diese Angaben wesentlich anders heraus: Von den vier Instrumenten ging eins verloren, ein zweites wurde überhaupt nicht ausgewertet, das dritte erreichte 11,2, das vierte 15,4 km; also keines „beinahe die doppelte Höhe" des bisher höchsten Aufstieges von 9,3 km. Es wurde nur mit Atmosphärendruck, also mit dem ungünstig kleinen Volumen von 300 cm^3 gearbeitet. Das ausdrücklich erwähnte Registrierbarometer, das wahrscheinlich eingefroren war, hat keinerlei Angaben geliefert; nur zum Aufstieg wurden Doppelvisierungen benutzt, die Abstiegswerte der Ballone mußten aus der Temperaturkurve (!) entnommen werden.

---

[1]) R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **27**, 353, 1926.

[2]) R. A. Millikan, Science **52**, 445, 1925; Nature **116**, 823, 1925; Proc. Nat. Acad. **12**, 48, 1926; Ann. d. Phys. **79**, 572, 1926.

Weiter heißt es nunmehr[1]): „Die Instrumente sind, trotz aller außerordentlichen Vorsichtsmaßregeln, ein von Temperatureinflüssen unabhängiges Elektrometer herzustellen, einem bemerkenswerten Temperatureffekt unterworfen."

Wahrscheinlich aus diesem Grunde wird deshalb von dem 11-km-Aufstieg kein bestimmter Zahlenwert angegeben und von dem Ergebnis nur gesagt, daß, „obwohl einige Temperaturänderungen diese Werte weniger zuverlässig machen", auch nur 25 Proz. der von mir gegebenen Ionisierungsstärken gefunden wurden.

Danach scheidet also dieser Aufstieg wegen der zugestandenen Unzuverlässigkeit und dem Fehlen jeglicher bestimmter Zahlenangaben als nicht beweisend aus.

Aber auch von dem einzigen nunmehr noch verbleibenden 15-km-Aufstieg können selbst in der endgültigen Veröffentlichung keine besseren Zahlenwerte mitgeteilt werden. Nur ein Mittelwert für die ganz unbestimmte Höhe von 5—15,4—5 km ist das einzig positive Ergebnis. Ein zureichender Grund, weshalb gerade diese Beobachtung nicht durch Temperatureinflüsse entstellt sein soll, wird nicht angeführt.

Um nämlich überhaupt zu einer Auswertung zu gelangen, die nach ihrer Meinung frei von Temperatureffekten sein soll, benutzen Millikan und Bowen den Wert von 5 km beim Anstieg über die Maximalhöhe bis zum Abstieg in 5 km, indem sie die ganz unbewiesene Annahme machen, daß jedesmal sowohl beim An- wie Abstieg das Instrument in 5 km Höhe gleiche Temperatur gehabt haben soll. Ein solches Verhalten widerspricht jedoch aller Erfahrung, zumindest müßte es durch Temperaturangaben belegt worden sein, wozu ja die Registrierung der Temperatur hätte dienen können. Da aber das Registrierbarometer versagte, so mußte die Temperaturregistrierung zur Schätzung der Abstiegshöhe dienen. Ein zahlenmäßiger Beleg für die so unwahrscheinliche Annahme der Temperaturgleichheit in 5 km Höhe bei An- und Abstieg konnte also nicht erbracht werden.

Das Ergebnis von vier Pilotaufstiegen ist mithin nur ein einziger, von unkontrollierbaren Temperatureffekten abhängiger Mittelwert der Höhenstrahlung in einer noch dazu ganz unbestimmten Höhe zwischen 5 bis 15 km. Der hierfür angegebene Wert von 46 J dürfte einer nach den übrigen Angaben ungefähr

---

[1]) R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **27**, 353, 1926.

abschätzbaren Stufe von rund 10 km Höhe entsprechen, so daß er gegenüber meinen 30 Einzelwerten zwischen 9 bis 9,3 km Höhe rund 50 Proz. und nicht 25 Proz. beträgt, wie Millikan und Bowen ohne Angabe der Berechnungsweise anführen.

Wenn man daher in Betracht zieht, daß ich rund 1000 wohldefinierte und übereinstimmende Mittelwerte von fünf Ballonfahrten mitbrachte, so dürfte es ganz unverständlich erscheinen, mit welcher Berechtigung ein einziger derartiger Wert gegen meine Ergebnisse überhaupt hat angeführt werden können.

(Aus dem Laboratorium der Dr. Erich F. Huth G. m. b. H.).

Bemerkung zu der Arbeit des Herrn H. Rothe „Austrittsarbeit bei Oxydkathoden[1])“.

Von **Annemarie Katsch** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1926.)

Als ein besonderes Merkmal unter anderen, „in denen sich solche Rohre (Dreielektrodenrohre) mit Oxydkathode von den Rohren mit Metallkathode unterscheiden“, gibt H. Rothe auf Seite 737, Abs. 4, an: „Der Gitterstrom beginnt infolge des Kontaktpotentials zwischen Gitter und Kathode erst bei positiver Gitterspannung zu fließen. Bei Metallkathoden, bei denen kein oder nur ein geringes Kontaktpotential auftritt, fließt der Gitterstrom bereits bei negativer Gitterspannung“. — In einer früheren Arbeit[2]) ist bereits darauf hingewiesen worden, daß der Gitterstrom bei Oxydkathodenröhren erst im Gebiet positiver Gitterspannungen einsetzt, im Gegensatz zu solchen Dreielektrodenröhren mit Wolframkathode. Als Ursache hierfür wurden jedoch Unterschiede in den Austrittsgeschwindigkeiten und Raumladungserscheinungen angesehen.

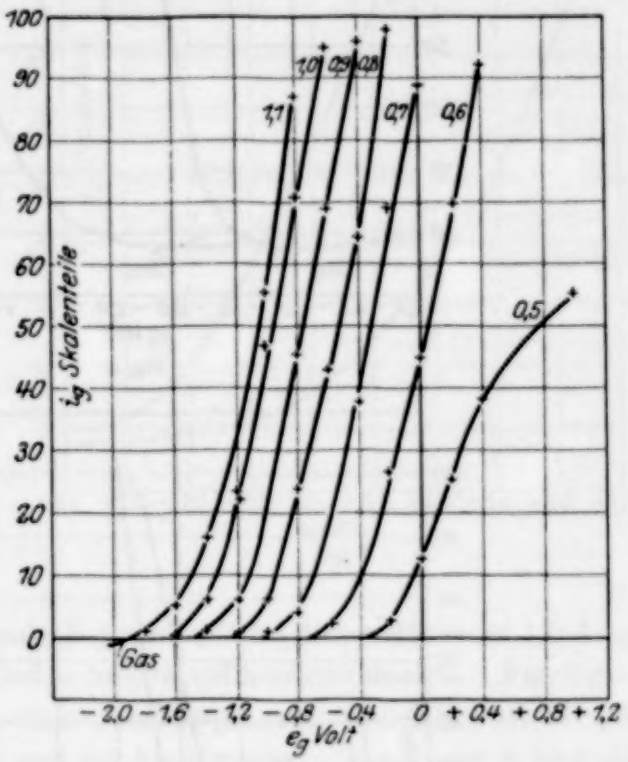


Fig. 1.

Inzwischen ist es gelungen, solche Röhren weit besser zu entgasen als früher. Bei solchen besonders hoch entgasten Oxydkathodenröhren

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 737, 1926.

[2]) Annemarie Katsch, Über Raumladungserscheinungen an Oxydkathoden-Lampen, ZS. f. techn. Phys. **5**, 508, 1924, Nr. 11.

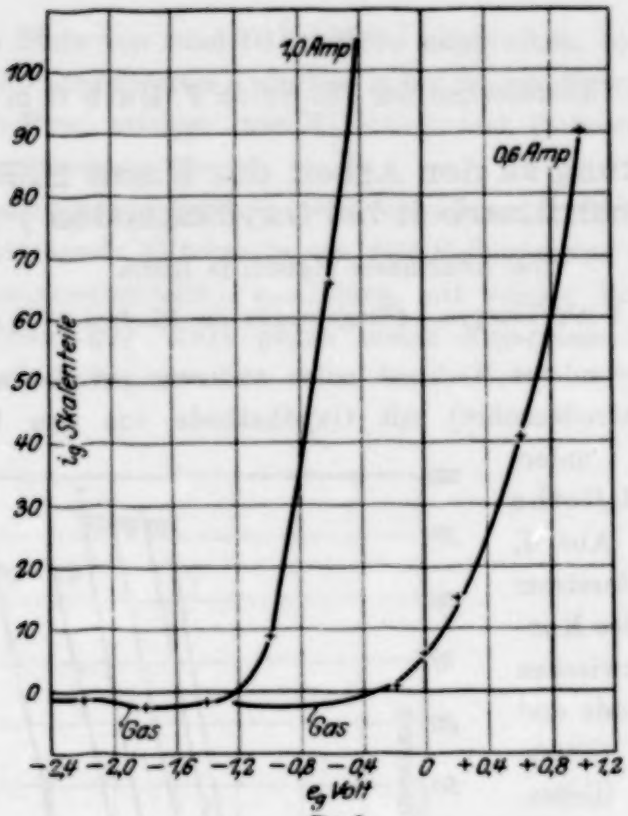

1,0 Amp
0,6 Amp
i_g Skalenteile
Gas
Gas
e_g Volt

Fig. 2.

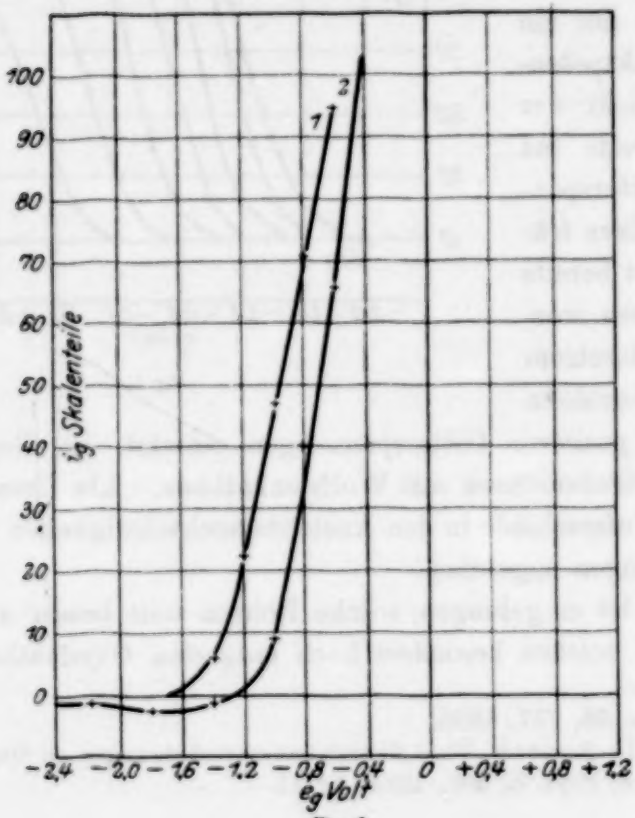

1
2
i_g Skalenteile
e_g Volt

Fig. 3.

setzt nun aber der Elektronenstrom zum Gitter bereits bei negativen Gitterspannungen ein. Die gleiche Beobachtung wurde auch an Röhren gemacht, die durch längeres Altern besonders hart geworden waren. Das Einsetzen des Gitterstromes erst bei positiven Gitterspannungen ist also demnach kein Merkmal der Oxydkathodenröhre an sich, sondern nur eines besonderen Zustandes derselben.

Die hier wiedergegebenen Kurven sind an einem BF-Rohr der Firma Siemens & Halske, das mit einem Oxydfaden versehen und nach dem neuesten Verfahren besonders gut entgast worden ist, aufgenommen.

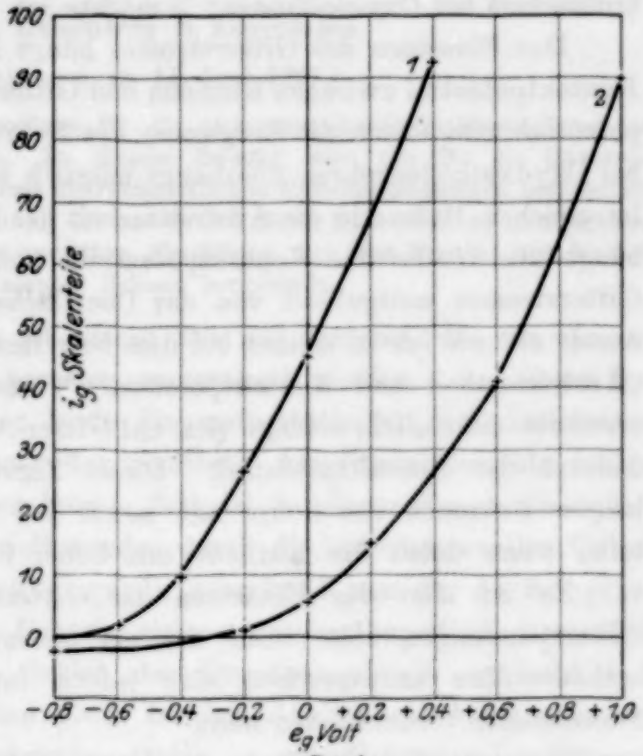


Fig. 4.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit des Gitterstromes von der Gitterspannung bei einer Anodenspannung von 0 Volt für verschiedene Heizstromstärken. Alle Spannungen beziehen sich auf das negative Ende des Glühfadens. Die normale Heizstromstärke dieser Röhre ist 1,0 Amp. Bei 0,5 Amp. ist der Glühfaden bereits vollkommen dunkel. Fig. 2 gibt die gleichen Kurven bei einer Anodenspannung von 200 Volt für die Heizstromstärken 1,0 Amp. und 0,6 Amp. wieder. Fig. 3 und 4 sind die entsprechenden Gitterstromcharakteristiken aus Fig. 1 und 2, für 1,0 Amp. (Fig. 3) und 0,6 Amp. (Fig. 4).

Der Gitterstrom ist in Skalenteilen angegeben, wobei ein Skalenteil $= 1{,}33 \cdot 10^{-7}$ Amp. bedeutet.

Berlin, den 8. Juni 1926.

Erwiderung auf die Bemerkung von Frl. A. Katsch.

Von H. Rothe in Dresden.

(Eingegangen am 1. Juli 1926.)

Auf die Bemerkung von Frl. A. Katsch zu meiner Arbeit „Austrittsarbeit bei Oxydkathoden“ [1]) möchte ich folgendes erwidern:

Das Einsetzen des Gitterstromes hängt in der Hauptsache von dem Kontaktpotential zwischen Kathode und Gitter-Anode ab. Dieses Kontaktpotential wird durch die Entgasung des Rohres — soweit eine Entgasung bei Oxydkathodenrohren überhaupt möglich ist — nur wenig, und zwar im gleichen Maße wie die Austrittsarbeit der Kathode beeinflußt. Jedoch hängt die Größe des Kontaktpotentials und damit das Einsetzen des Gitterstromes weitgehend von der Oberflächenbeschaffenheit von Gitter-Anode ab, wie ich in meiner bei dem betreffenden Absatz zitierten Arbeit „Austrittsarbeit und Kontaktpotential“ [2]) ausgeführt habe. Das Oxyd zerstäubt allmählich, schlägt sich auf Gitter-Anode nieder und verringert dadurch das Kontaktpotential. Dieses Zerstäuben tritt vor allem bei langem Gebrauch der Rohre auf, sowie bei der Entgasung der Metallteile, wenn dabei die Kathode mit hoher Emission beansprucht wird.

Es ist also das Einsetzen des Gitterstromes erst bei positiven Gitterspannungen sehr wohl als ein besonderes Merkmal der Oxydkathodenrohre anzusprechen, das jedoch infolge an sich belangloser Nebeneffekte verschwinden kann.

Die von Frl. Katsch gezeigten Gitterstromkennlinien sind an einem Rohr aufgenommen, dessen Gitter sich während der langen Entgasung mit zerstäubtem Oxyd überzogen hat. Dadurch ist das Kontaktpotential zwischen Gitter und Kathode fast verschwunden und die Gitterstromkennlinien zeigen den für reine Metallkathoden charakteristischen Verlauf. Außerdem besitzt dieses Rohr ein verhältnismäßig schlechtes Vakuum (großer negativer Gitterstrom). Es lassen sich ohne weiteres Rohre mit besserem Vakuum und großem Kontaktpotential und andererseits solche mit schlechterem Vakuum und geringem Kontaktpotential zeigen, da letzteres eben keinen direkten Zusammenhang mit dem Vakuum hat, sondern bei gleichen Kathoden hauptsächlich von dem Zustand der Gegenelektroden abhängt.

Dresden, den 29. Juni 1926.

---

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 737, 1926.

[2]) ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.

Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik.

Von **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 11. Juni 1926.)

Die Arbeit versucht, eine Grundlage für die quantenmechanische Behandlung des Mehrkörperproblems zu geben. Zu diesem Zwecke wird ein für die Quantenmechanik des Mehrkörperproblems charakteristisches Resonanzphänomen ausführlich untersucht und ein Zusammenhang der auf Grund dieser Untersuchung gewonnenen Resultate mit der Einstein-Boseschen Abzählung und dem Paulischen Verbot äquivalenter Bahnen hergestellt.

Die Quantenmechanik ist bisher nur auf Systeme, die aus einem beweglichen Massenpunkt bestehen, angewandt worden. An dieser Beschränkung waren in erster Linie die mathematischen Schwierigkeiten schuld, die einer Berechnung der einzelnen Amplitudenelemente bisher im Wege standen. In der letzten Zeit ist in dieser Frage ein außerordentlicher Fortschritt erzielt worden durch die bedeutungsvollen Untersuchungen, in denen Schrödinger[1]), ausgehend von der de Brollieschen[2]) Wellentheorie der Materie, einen neuen mathematisch wesentlich bequemeren Zugang zum Gebiet der Quantenmechanik entdeckt hat. Ebenso, wie seinerzeit eine große formale Ähnlichkeit der klassischen Mechanik mit einer geometrischen Optik in mehrdimensionalen Räumen von Hamilton aufgedeckt und zur Grundlage für die wirksamste mathematische Behandlungsweise klassischer Probleme ausgebaut wurde, so besteht nach Schrödinger eine große formale Ähnlichkeit der Quantenmechanik mit einer Wellenoptik in mehrdimensionalen Räumen, die auch hier zur wirksamsten mathematischen Behandlungsweise quantenmechanischer Probleme führt. Bei einem System von f Freiheitsgraden ersetzt Schrödinger das quantenmechanische Problem durch eine Eigenwertaufgabe in einem Raum von f Dimensionen; die Energien der stationären Zustände sind die Eigenwerte des Problems; die Matrizenelemente erscheinen als Koeffizienten einer Entwicklung nach Eigenfunktionen; wenn die Eigenfunktionen gefunden sind, können die Amplitudenelemente durch reine Quadraturen ermittelt werden. In der physikalischen Interpretation des mathematischen Formalismus besteht jedoch ein Unterschied

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734, 1926.

[2]) L. de Broglie, Ann. de phys. (10) **3**, 22, 1925.

zwischen Schrödingers und unserer Auffassung. Wegen der mathematischen Äquivalenz des Schrödingerschen Verfahrens mit der Quantenmechanik könnte allerdings die Frage nach dem den Gleichungen zugrunde liegenden physikalischen Geschehen einstweilen als eine unsere Anschauung betreffende Zweckmäßigkeitsfrage betrachtet werden; aber nur solange wir nicht versuchen, auf Grund der einmal gewählten anschaulichen Bilder die Grundlage dieser Quantentheorie zu erweitern. Um ein spezielles Beispiel zu nennen: Für die hier zu behandelnden Mehrkörperprobleme möchten wir einen direkten Anschluß an die der Quantenmechanik zugrunde liegenden Gesichtspunkte verlangen, während Schrödingers Darstellungsweise[1]) wesentliche Änderungen der bisherigen Gleichungen als möglich erscheinen läßt. Aber selbst, wenn man sich nur auf die Diskussion der Anschauungsfrage beschränkt, so glaube ich, daß es Fälle gibt, in denen die Wellenvorstellung gezwungener ist, als die Veranschaulichung durch die Bewegung von Korpuskeln in Räumen, in denen eine nichtklassische Kinematik gilt. Man denke etwa an die Vorstellung des rotierenden Elektrons. Soviel ich sehen kann, stellt auch das Schrödingersche Verfahren nicht eine konsequente Wellentheorie der Materie im Sinne de Broglies dar. Der Übergang zum Raum von f Dimensionen und die Berechnung der Wellengeschwindigkeit aus der gegenseitigen potentiellen Energie von Partikeln bedeutet eine Anleihe bei den Begriffen der Korpuskulartheorie. Selbst wenn sich eine konsequente Wellentheorie der Materie im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum entwickeln ließe, dem Programm de Broglies und Einsteins entsprechend, so wäre dadurch kaum eine erschöpfende Beschreibung der atomistischen Vorgänge in unseren gewöhnlichen Raum-Zeitbegriffen gewonnen. Eben in Anbetracht der immer mehr zutage kommenden engen Analogie von Licht und Materie möchte man glauben, daß eine solche Wellentheorie der Materie ebensowenig eine vollständige Beschreibung unserer atomistischen Erfahrungen ermöglichte wie die Wellentheorie des Lichtes eine Deutung der optischen Erfahrungen. In Anbetracht dieser Analogie scheint es mir eine der wichtigsten Seiten der Quantenmechanik, daß sie auf der Korpuskularvorstellung der Materie basiert ist; freilich handelt es sich dabei nicht um eine Beschreibung der Bewegungen von Korpuskeln in unseren gewöhnlichen Raum-Zeitbegriffen. Dies konnte man auch kaum erwarten; denn selbst wenn sich die Korpuskeln als Singularitäten der metrischen Struktur des

[1]) Vgl. E. Schrödinger, l. c., Fußnote auf S. 750.

Raumes herausstellen sollten, wie es der Wunsch der Kontinuumstheorien ist, so wäre dies wohl keine Beschreibung in unseren gewöhnlichen Raum-Zeitbegriffen — es sei denn, man rechnet einen Raum, dessen Maßbestimmung von der Euklidischen wesentlich abweicht, zu den „gewöhnlichen" Räumen.

Doch sollen hier nicht länger die physikalischen Schwierigkeiten diskutiert werden, die beim jetzigen Stande der Theorie doch nicht gelöst werden können. Wir sind damit zufrieden, festzustellen, daß das Schrödingersche Verfahren und die Quantenmechanik sich gegenseitig ergänzen, sowohl in der mathematischen Durchführung wie in der Schöpfung anschaulicher Bilder und Analogien, die es uns ermöglichen, tiefer als bisher in das physikalische Wesen der Vorgänge in sehr kleinen Räumen einzudringen.

Das Ziel unserer Untersuchung ist die quantenmechanische Behandlung der Systeme, die aus mehreren Massenpunkten bestehen. Eine solche Behandlung scheint zunächst auf erhebliche Schwierigkeiten zu stoßen: Die Züge der de Broglieschen Wellentheorie, die zur Einstein-Boseschen[1]) Statistik führen, scheinen kein Analogon in der Quantenmechanik zu besitzen; Zusatzregeln, wie etwa das Paulische Verbot äquivalenter Bahnen[2]), haben in dieser Form im mathematischen Schema der Quantenmechanik keinen Platz. Man könnte also an ein Versagen der Quantenmechanik beim Problem der äquivalenten Bahnen denken. Schließlich mag noch an eine bekannte Schwierigkeit bei der quantitativen Deutung der Spektra erinnert werden: Der Abstand zwischen Singlett- und Triplettsystem in den Spektra der Erdalkalien und im Heliumspektrum ist um Größenordnungen zu weit, als daß er einfach als Unterschied in der magnetischen Wechselwirkungsenergie zweier rotierenden Elektronen aufgefaßt werden könnte.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen ist eine genauere Analyse der Aussagen, die man bei konsequenter Anwendung der Quantenmechanik über das Mehrelektronenproblem machen kann. Um das Resultat vorweg zu nehmen: Die oben erwähnten Schwierigkeiten lösen sich bei dieser Analyse ganz von selbst, und es läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Bose-Einsteinschen Abzählung und der Quantenmechanik herstellen.

---

[1]) N. S. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924. Die für uns in Betracht kommende Anwendung dieser Statistik auf die Materieteilchen ist gegeben von A. Einstein, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1924, S. 261; 1925, S. 3, 8.

[2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

§ 1. Das denkbar einfachste Mehrkörperproblem ist ein System zweier gekoppelter Oszillatoren. Bekanntlich läßt sich ein solches System, solange die Wechselwirkungsenergie eine quadratische Funktion der Koordinaten ist, stets zerlegen in zwei ungekoppelte Oszillatoren. Man kann nicht zweifeln, daß dieses letztere Problem nach der Quantenmechanik ohne neue Annahmen behandelt werden kann; also auch das erstere. Zugleich besitzt dieses Beispiel alle charakteristischen Eigenschaften der quantentheoretischen Mehrkörperprobleme, und es lassen sich durch die genauere Analyse dieses einfachen Modells schon alle Resultate ableiten, die später zur Erklärung der Spektren benötigt werden. Das Oszillatorbeispiel hat noch den weiteren Vorteil, daß kaum Unterschiede zwischen der Behandlung nach der klassischen Theorie, der bisherigen Quantentheorie und der Quantenmechanik bestehen; zu jedem quantentheoretischen Resultat gibt es hier ein einfaches klassisch-mechanisches Analogon. Auf dieses klassisch-mechanische Analogon werden wir später bei der Behandlung allgemeinerer quantenmechanischer Systeme mehr oder weniger verzichten müssen.

Es ist ein charakteristischer Zug der Atomsysteme, daß die Teilsysteme, aus denen sie zusammengesetzt werden können, nämlich die Elektronen, gleich und gleichen Kräften unterworfen sind. Um diesen Zug in unserem Beispiel wiederzufinden, setzen wir als Hamiltonsche Funktion an:

$$H = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{m}{2} \omega^2 q_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{m}{2} \omega^2 q_2^2 + m \lambda q_1 q_2; \qquad (1)$$

die Frequenzen und Massen der beiden zu koppelnden Oszillatoren werden also als gleich angenommen. In (1) bedeuten q_1 q_2 die Koordinaten, p_1, p_2 die Impulse, m und ω Masse bzw. Frequenz der Oszillatoren, λ die Konstante der Wechselwirkung. Durch die bekannte Transformation:

$$q_1' = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2); \quad q_2' = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) \qquad (2)$$

geht (1) über in

$$H = \frac{1}{2m} p_1'^2 + \frac{m}{2} \omega_1'^2 q_1'^2 + \frac{1}{2m} p_2'^2 + \frac{m}{2} \omega_2'^2 q_2'^2, \qquad (3)$$

wobei

$$\omega_1'^2 = \omega^2 + \lambda, \quad \omega_2'^2 = \omega^2 - \lambda. \qquad (4)$$

H zerfällt jetzt additiv in zwei Oszillatorenenergien, die den beiden „Hauptschwingungen“ entsprechen. Ist nur die erste q_1' angeregt, so schwingen die beiden Partikel in gleicher Phase nach der gleichen Seite,

ist nur q_2' angeregt, so schwingen sie gleichzeitig nach entgegengesetzten Seiten oder, in anderen Worten, mit einer Phasendifferenz π (Fig. 1).

Die Energien der stationären Zustände des ganzen Systems werden dargestellt durch die Gleichung

$$H_{n'_1, n'_2} = \frac{\omega'_1 h}{2\pi}\left(n'_1 + \frac{1}{2}\right) + \frac{\omega'_2 h}{2\pi}\left(n'_2 + \frac{1}{2}\right), \tag{5}$$

wo n'_1 und n'_2 ganze Zahlen sind. Bezeichnet man einen Term durch das Symbol $n'_1 n'_2$, so kommt man zum Termschema von Fig. 2. Auf die Unterscheidung von + und · in Fig. 2 soll einstweilen nicht geachtet werden.

Wir wollen jetzt die möglichen Übergangsprozesse untersuchen. Um eine möglichst enge Analogie zu den Atomsystemen herzustellen, nehmen wir an, daß die beiden Oszillatoren aus geladenen Teilchen bestehen, die auf der gleichen Linie um den gleichen, entgegengesetzt zu den Teilchen geladenen Punkt schwingen können. Das elektrische Dipolmoment ist dann im wesentlichen gegeben durch $q_1 + q_2$. Daraus folgt, was aus Fig. 1 unmittelbar einleuchtet, daß nur die erste Hauptschwingung ein elektrisches Moment hat. Es kommen in dieser Näherung also nur Übergänge von n'_1 um 1, also in Fig. 2 nur Übergänge vertikaler Richtung vor. Durch das Dipolmoment ist aber die Strahlung nur in erster Näherung gegeben. Auch die Quadrupole und die höheren Pole geben zu Strahlung geringerer Größenordnung Anlaß. Diese höheren Glieder in der Ausstrahlung sind durch homogene symmetrische Funktionen zweiten, dritten usw. Grades in q_1 und q_2 und deren zeitlichen Differentialquotienten gegeben. Ersetzt man q_1 und q_2 nach (2) durch q'_1 und q'_2, so entstehen homogene Funktionen zweiten, dritten usw. Grades in q'_1 und q'_2, die wegen der Symmetrie in q_1 und q_2 die Koordinate q'_2 samt deren zeitlichen Differentialquotienten nur in einer geraden Anzahl von Faktoren enthalten können. Dies bedeutet, daß sich auch bei Einrechnung aller höheren Näherungen in der Strahlung n'_2 stets nur um eine gerade Zahl ändern kann. Das Termschema der Fig. 2 kann also in zwei Teilsysteme (+ und ·) zerlegt werden, derart, daß nur Kombinationen innerhalb der Systeme + bzw. ·, nie aber Interkombinationen

Fig. 1.

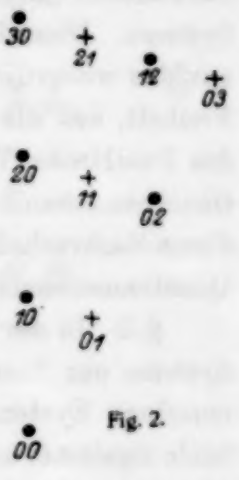


Fig. 2.

möglich sind. Nicht einmal durch Stoßprozesse ist ein Übergang vom einen zum anderen System möglich, da ja die Wahrscheinlichkeit eines Überganges durch Stoß als Kombination von Anregungen aller (Dipol-, Quadrupol- usw.) Momente betrachtet werden kann. Das Nichtvorhandensein der Interkombinationen ist aber fest geknüpft an die ursprüngliche Gleichheit der zu koppelnden Oszillatoren. Sobald bezüglich der Masse oder der Frequenz ein kleiner Unterschied zwischen beiden Oszillatoren vorhanden war, treten Interkombinationen eben von der relativen Stärke jenes (relativen) Unterschiedes auf. Nehmen wir aber einmal die ursprüngliche Gleichheit der Oszillatoren an. Dann tritt wegen jenes Mangels an Interkombinationen in der quantenmechanischen Behandlung des Problems eine charakteristische Unbestimmtheit auf. Sind in der Natur beide Termsysteme + und ., oder nur das eine System ., oder + realisiert? Von einer quantenmechanischen Lösung eines Problems wird ja nur verlangt, daß das ihr entsprechende Termschema „geschlossen" sei, d. h. daß es alle und nur die Terme enthalte, die mit irgendwelchen von ihnen kombinieren können, und daß alle Übergangswahrscheinlichkeiten zu nicht vorhandenen Termen verschwinden. Es ist also sowohl das System der ., wie das der + für sich eine quantenmechanische Lösung des Problems (1), ebenso die Kombination beider Systeme. Diese Unbestimmtheit der quantenmechanischen Lösung scheint mir das wesentlichste Ergebnis dieser Untersuchung. Sie gibt ebensoviel Freiheit, daß die Forderungen der Bose-Einsteinschen Abzählung und das Paulische Verbot äquivalenter Bahnen ungezwungen dem System der Quantenmechanik eingefügt werden können. Vor der genaueren Untersuchung dieses Sachverhalts möchte ich zeigen, daß gekoppelte Systeme sich in der Quantenmechanik stets ähnlich wie das eben erläuterte Beispiel verhalten.

§ 2. In der klassischen Theorie können zwei periodisch schwingende Systeme nur dann in eigentliche Resonanz treten, wenn die Frequenz des einzelnen Systems von der Energie des Systems unabhängig und für beide Systeme ungefähr gleich ist. Man kann von Resonanz in diesem Sinne also nur bei harmonischen Oszillatoren sprechen. In der Quantenmechanik treten — im Einklang mit den allgemeinsten Erfahrungen — zwei Atomsysteme immer dann in Resonanz, wenn die Absorptionsfrequenz des einen Systems mit der Emissionsfrequenz des anderen oder umgekehrt übereinstimmt; wegen des den quantenmechanischen Gleichungen innewohnenden Charakters von Linearität ist also die Resonanz in der Quantenmechanik ein viel allgemeineres Phänomen als in der klassischen Theorie.

Zur näheren Untersuchung nehmen wir zwei völlig gleiche Systeme a und b von je f Freiheitsgraden an, die durch eine in beiden Systemen symmetrische Wechselwirkungsenergie λH^1 gekoppelt werden. Die einzelnen Systeme a und b sollen nicht entartet sein. Die Energien ihrer stationären Zustände sind durch H_n^a bzw. H_m^b gegeben.

Faßt man zunächst ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung die beiden Systeme zu einem einzigen zusammen, so ist die Gesamtenergie des stationären Zustandes „n, m“ gegeben durch

$$H_{n\,m} = H_n^a + H_m^b. \tag{6}$$

Das Gesamtsystem besitzt nun die für die Resonanz charakteristische Entartung: wegen

$$H_{n\,m} = H_{m\,n} \tag{7}$$

ist jeder Eigenwert doppelt, mit Ausnahme der Eigenwerte, für die $n = m$. In anderen Worten: Es tritt immer dann Resonanz ein, wenn die beiden Systeme ursprünglich nicht im gleichen Zustand waren; dann ergibt die Vertauschung der beiden Systeme die gleiche Energie; nur bei äquivalenten Zuständen der Teilsysteme fällt die Resonanz (oder die Entartung) fort. Ein Beispiel für ein in dieser Weise entstehendes Termspektrum ist schematisch in Fig. 3 gegeben. In dem durch die Wechselwirkung gestörten System wird die Entartung aufgehoben. Es entsteht eine säkulare Schwebung, bei der die Energie zwischen den beiden Teilsystemen hin und her pulsiert. Formal ist der Zusammenhang folgender: Die Zusatzenergie W^1 des gestörten Systems ist in erster Näherung gegeben durch den Zeitmittelwert von H^1 über die ungestörte Bewegung. Dieser Mittelwert wird im allgemeinen noch Glieder enthalten, die Übergängen entsprechen, bei denen die Systeme a und b den Platz tauschen. Man muß daher eine kanonische Transformation ausführen so, daß W^1 eine Diagonalmatrix wird. Die Rechnung ist in der Arbeit[1]) Quantenmechanik II, S. 589, angegeben. Die kanonische Transformation soll sein

Fig. 3.

$$W^1 = S^{-1} H^1 S, \tag{8}$$

$$q' = S^{-1} q S, \tag{9}$$

. . . . . .

[1]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

S ist eine Matrix, die wie $\overline{H^1}$ nur Diagonalglieder enthält und Glieder, die Übergängen zwischen Zuständen gleicher Energie entsprechen. Für die nicht entarteten Zustände sind die Diagonalglieder 1. Es sind nun die zwei linearen Gleichungen mit den beiden Unbekannten S_{nm}, S_{mn} zu lösen:

$$\left.\begin{aligned} W^1 S_{nm} - H^1(nm, nm) S_{nm} - H^1(nm, mn) S_{mn} &= 0, \\ - H^1(mn, nm) S_{nm} + W^1 S_{mn} - H^1(mn, mn) S_{mn} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Hierin ist wegen der Symmetrie von H^1 in den Systemen a und b

$$H^1(nm, nm) = H^1(mn, mn), \quad H^1(nm, mn) = H^1(mn, nm). \quad (11)$$

Es ist zweckmäßig, die beiden durch Nullsetzen der Determinante aus (10) folgenden Lösungen für W^1 wieder mit nm und mn zu numerieren. Es muß aber beachtet werden, daß diese Zahlen dann den Quantenzahlen n' der Hauptschwingungen in § 1 entsprechen und nicht die Zustände der einzelnen Teilsysteme charakterisieren. Vielmehr führen in jedem Zustand die beiden Teilsysteme die gleichen Bewegungen (in verschiedener Phase) aus. Die Lösungen von (10) lauten unter Berücksichtigung von (11):

$$\left.\begin{aligned} W^1_{nm} &= H^1(nm, nm) + H^1(nm, mn), \\ S_{nm, nm} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad S_{mn, nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \\ W^1_{mn} &= H^1(nm, nm) - H^1(nm, mn). \\ S_{nm, mn} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad S_{mn, mn} = -\frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

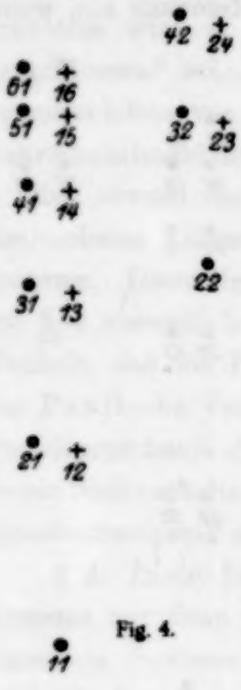


Fig. 4.

Die Wirkung der Kopplung besteht zunächst darin, daß alle Energiewerte verschieden werden. Das Termspektrum ist jetzt durch Fig. 4 schematisch dargestellt.

Dieses Termspektrum läßt sich wieder — und dies ist das entscheidende Resultat — einteilen in zwei Termreihen, die in keiner Weise miteinander kombinieren können (+ und . in Fig. 4). Die Ausstrahlung wird nämlich wieder durch eine Funktion der p und q dargestellt sein, die bei der Vertauschung der beiden Teilsysteme den Wert

nicht ändert. Sei diese Funktion f, so gilt für deren Matrizenelemente nach Ausführung der kanonischen Transformation (8):

$$f' = S^{-1} f S, \tag{13}$$

also wegen der Symmetrie von f:

1. Wenn $n_1 \neq m$, $n_2 \neq m$, $n \neq m_1$, $n \neq m_2$,

$$\left.\begin{aligned}
f'_{n_1 m,\, n_2 m} &= \tfrac{1}{2}(f_{n_1 m,\, n_2 m} + f_{m n_1,\, m n_2} + f_{n_1 m,\, m n_2} + f_{m n_1,\, n_2 m}) \\
&= f_{n_1 m,\, n_2 m} + f_{n_1 m,\, m n_2}, \\
f'_{n m_1,\, n m_2} &= \tfrac{1}{2}(f_{n m_1,\, n m_2} + f_{m_1 n,\, m_2 n} - f_{n m_1,\, m_2 n} - f_{m_1 n,\, n m_2}) \\
&= f_{n m_1,\, n m_2} - f_{n m_1,\, m_2 n}. \\
f'_{n_1 m,\, m n_2} &= \tfrac{1}{2}(f_{n_1 m,\, n_2 m} - f_{m n_1,\, m n_2} + f_{m n_1,\, n_2 m} - f_{n_1 m,\, m n_2}) = 0. \\
f'_{n m_1,\, m_2 n} &= \tfrac{1}{2}(f_{m_1 n,\, m_2 n} - f_{n m_1,\, n m_2} + f_{m_1 n,\, n m_2} - f_{n m_1,\, m_2 n}) = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

2. Für Kombinationen mit Zuständen, in denen die Teilsysteme in „äquivalenten Zuständen“ [1]) sind:

$$\left.\begin{aligned}
f'_{n_1 m,\, m m} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(f_{n_1 m,\, m m} + f_{m n_1,\, m m}) = \sqrt{2}\, f_{n_1 m,\, m m} \\
f'_{m m_1,\, m m} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(f_{m_1 m,\, m m} - f_{m m_1,\, m m}) = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Interkombinationen zwischen den Termsystemen + und · verschwinden also. Die Linienintensitäten innerhalb der beiden Termreihen sind in erster Näherung dieselben, wie die Intensitäten zwischen den entsprechenden ursprünglichen Termen des einzelnen Teilsystems (a und b); denn die Amplituden vom Typus $f_{n_1 m;\, m n_2}$, die gleichzeitigen Übergängen beider Systeme entsprechen, verschwinden in erster Näherung. Nur bei Kombinationen mit denjenigen Zuständen, die äquivalenten Zuständen der Teilsysteme a und b entsprechen, ist nach (15) die Intensität in der einen Termreihe doppelt so groß, wie im ursprünglichen System, die andere Termreihe enthält keine solchen Zustände. Die „Gesamtintensität“ wird also in erster Näherung durch die Resonanz nicht geändert.

Die Einteilung in die beiden nicht kombinierenden Termreihen kann durch äußere Einwirkungen nicht verändert werden. Offenbar herrschen also hier genau dieselben Verhältnisse wie im speziellen Beispiel in § 1. Das Nichtauftreten der Interkombinationen ist wieder gebunden an die

[1]) Hier und in der ganzen Arbeit bezieht sich der Ausdruck „in äquivalenten Zuständen“ auf das ungestörte System. Im gestörten System führen ja die Teilsysteme stets gleiche Bewegungen mit verschiedener Phase aus.

Gleichheit der zu koppelnden Systeme; sobald das eine System vor dem anderen ausgezeichnet wird, treten Interkombinationen auf. Ferner hat die quantenmechanische Lösung wieder den oben betonten Grad von Unbestimmtheit; sowohl das System + bzw. • für sich allein, als auch die Kombination beider hat als vollständige Lösung des Problems zu gelten.

Es mag auch von Interesse sein, das eben geschilderte Resonanzproblem vom Standpunkt des Schrödingerschen Verfahrens aus zu betrachten. In den ursprünglichen Teilsystemen wird die normierte Schrödingersche Eigenfunktion φ^a_n bzw. φ^b_m, zu den Zuständen mit den Energien H^a_n bzw. H^b_m gehörig, als bekannt angenommen. Es gilt z. B. für das Matrizenelement $n_1 n_2$ der Koordinate q^a_k des Systems a:

$$q^a_k(n_1, n_2) = \int \dots \int q^a_k \varphi^a_{n_1} \overline{\varphi^a_{n_2}}\, dq^a_1 \dots dq^a_f.$$

(Der Strich über φ bedeutet: konjugiert komplexer Wert.)

Faßt man beide Systeme zu einem zusammen, so gehört zur Energie $H_{n,m} = H^a_n + H^b_m$ die Eigenfunktion $\varphi^a_n \varphi^b_m$. Die zu den Lösungen (12) gehörigen Eigenfunktionen des gestörten Systems gehen aus denen des ungestörten durch eine lineare Transformation mit der Matrix S hervor. Es gehört also zu

$$W^1_{n\,m} \text{ die Eigenfunktion } \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^a_n \varphi^b_m + \varphi^a_m \varphi^b_n) \tag{16}$$

und

$$W^1_{m\,n} \text{ die Eigenfunktion } \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^a_n \varphi^b_m - \varphi^a_m \varphi^b_n).$$

Das Nichtvorhandensein von Interkombinationen zwischen den beiden Teilsystemen folgt nun einfach daraus, daß ein Integral über eine in a und b symmetrische Funktion oder einen symmetrischen Operator f vom Typus

$$\int f \tfrac{1}{2}(\varphi^a_n \varphi^b_m + \varphi^a_m \varphi^b_n)(\overline{\varphi^a_n}\,\overline{\varphi^b_m} - \overline{\varphi^a_m}\,\overline{\varphi^b_n})\, dq^a_1 \dots dq^b_f \tag{17}$$

das Vorzeichen wechselt, wenn die Systeme a und b vertauscht werden, aber dabei doch den gleichen Wert behält: es muß also Null sein.

§ 3. Im folgenden soll als Beispiel die Anwendung dieser allgemeinen Theorie auf das Heliumatom kurz skizziert werden; auf die quantitative Durchführung möchte ich später zurückkommen.

1. Wir nehmen an, die Elektronen seien Punktladungen ohne Magnet und Drehimpuls. Dann entsteht ohne Wechselwirkung im wesentlichen das Schema der Fig. 3, mit Wechselwirkung das der Fig. 4. Die beiden

Systeme, in die das Termspektrum zerfällt, sind Par- und Orthohelium. Interkombinationen zwischen ihnen sind einstweilen nicht möglich. Da der Energieunterschied zwischen zwei entsprechenden Termen von Par- und Orthohelium zurückgeführt wird auf eine durch die Coulombschen Abstoßungskräfte der Elektronen hervorgerufene Resonanzschwebung, ist es verständlich, daß er im allgemeinen von der gleichen Größenordnung ist wie die durch die Abschirmung verursachte Abweichung des betreffenden Terms vom Wasserstoffterm. Ferner folgt aus Fig. 4, daß der 1 S-Term nur in einem der beiden Systeme vorhanden ist. Daß dieses System dasjenige ist, dessen Energiewerte im allgemeinen höher liegen, folgt aus der Rechnung. Die Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb des Ortho- bzw. Parheliumsystems sind in erster Näherung die gleichen wie die entsprechenden in Wasserstoff. Nur die Parhe-Übergänge zum 1 S-Term sollten in gröbster Annäherung doppelt so häufig sein.

Wollte man sich von der Bewegung der Elektronen im Atom ein der quantenmechanischen Lösung einigermaßen entsprechendes anschauliches Bild machen, so müßte man sich hier etwa vorstellen, daß die beiden Elektronen periodisch in kontinuierlicher Weise die Plätze tauschen, in Analogie zu den Energieschwebungen beim oben erwähnten Oszillatorbeispiel, wobei die Periode dieser Schwebung eben durch den Abstand des Orthoheliumterms vom entsprechenden Parheliumterm gegeben ist.

2. Wir denken uns entsprechend der Compton-Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese[1]) die Elektronen als kleine magnetische Kreisel, denen wir zunächst eine bestimmte für die beiden Elektronen verschiedene Achsenrichtung vorschreiben wollen. Dann ändert sich am Termschema von Fig. 4 qualitativ nichts, aber es treten schwache Interkombinationen zwischen Ortho- und Parhelium auf von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Magnet und Bahn. Denn die beiden Elektronen sind jetzt nicht mehr gleichberechtigt.

3. Wir lassen die Richtungen der Elektronenmagnete willkürlich. Dann ergibt die Rechnung, daß jeder Term des bisherigen Systems aufspaltet in vier Terme, dem statistischen Gewicht der Elektronenmagnete entsprechend und daß das Termschema wie früher in zwei vollständig getrennte Teile zerfällt; denn die Elektronen sind jetzt wieder gleichberechtigt. Aber die Teilung ist anders als früher (vgl. Fig. 5 + und ·).

[1]) A. H. Compton, Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1924; E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925.

Das eine System stellt ein Termspektrum dar, bei dem Orthohelium ein Triplett-, Parhelium ein Singlettsystem ist. das andere ein Termspektrum, bei dem Orthohelium ein Singlett- und Parhelium ein Triplettsystem ist. Interkombinationen zwischen Par- und Orthohelium sind vorhanden, wie in 2. von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Bahn und Elektronenmagnet. Dagegen gibt es keine Interkombinationen zwischen den Systemen + und ·. Man kann den physikalischen Sachverhalt etwa kurz so kennzeichen: Zwischen beiden Elektronen besteht zunächst eine grobe elektrische Resonanz; diese wird durch die Magnete gestört, und es treten die Übergänge von Ortho- nach Parhelium auf. Aber auch bei Berücksichtigung der Magnete besteht eine feinere exakte Resonanz der Elektronen, die zur Teilung in die beiden oben charakterisierten Termreihen Anlaß gibt. Wie die Rechnung zu den hier beschriebenen Resultaten führt, soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit erläutert werden.

§ 4. Es ist beim Heliumspektrum ein empirisches Faktum, daß nur das eine System (in Fig. 5) vorhanden ist, und, soviel wir hier sehen können, wenigstens qualitativ, mit dem He-Spektrum übereinstimmt; das andere System ist in der Natur nicht realisiert. Diese Tatsache scheint mir — wenn wir annehmen, daß sich unsere für zwei Systeme abgeleiteten Resultate auch auf den Fall beliebig vieler Systeme verallgemeinern lassen — den eigentlichen Zusammenhang zwischen der hervorgehobenen quantenmechanischen Unbestimmtheit einerseits und der Paulischen Regel und der Einstein-Boseschen Abzählung andererseits zu bedeuten. Wenn nur das eine (·) der beiden Systeme in der Natur vorkommt, so gibt dies einerseits zu einer Reduktion der statistischen Gewichte eben in dem von Bose vorgeschlagenen Sinne Anlaß; andererseits ist bei der richtigen Wahl des Systems Paulis Verbot äquivalenter Bahnen von selbst erfüllt. Die Verallgemeinerung dieser Überlegungen auf Systeme, die aus n gleichen Teilsystemen bestehen, wird daher in folgender Weise zu denken sein: Den $n!$ Vertauschungen der n Systeme entsprechend gibt es ohne Wechselwirkung im allgemeinen je $n!$ gleiche Eigenwerte. Durch die Wechselwirkung wird die Entartung aufgehoben, das Termsystem zerfällt wegen Resonanz in $n!$ Teilsysteme. Unter ihnen gibt es ein System, das keine äquivalenten Bahnen enthält und nicht mit den anderen Systemen kombinieren kann. Dieses System kommt in der

Fig. 5.

Natur allein vor und stellt die wirkliche Lösung dar. Zugleich entspricht die Reduktion der statistischen Gewichte von $n!$ auf 1 der Bose-Einsteinschen Abzählung. Die hier gegebene Formulierung dieser Abzählung geht aber über die Bose-Einsteinsche insofern hinaus, als sie die Wahl eines ganz bestimmten Systens aus den $n!$ Lösungen vorschreibt, nämlich desjenigen Systems, das keine äquivalenten Teilsysteme enthält und daher mit Paulis Verbot im Einklang ist. Eine Begründung dafür, daß gerade nur dieses eine System unter allen möglichen quantenmechanischen Lösungen vorkommt, kann von der einfachen quantenmechanischen Rechnung aus wohl nicht gegeben werden. Es scheint mir aber ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung, daß Paulis Verbot und die Einsteinsche Statistik den gleichen Ursprung haben, und daß sie der Quantenmechanik nicht widersprechen. Auch ein von Einstein mehrfach betontes Paradoxon hat ein Analogon in unseren Überlegungen: Wenn die zu koppelnden Teilsysteme voneinander verschieden sind, so muß für sie die klassische Statistik gelten; im Prinzip bis herab zu unendlich kleinen Unterschieden. Trotzdem wird die Abzählung für gleiche Systeme ganz anders. Für verschiedene Systeme muß auch nach den hier durchgeführten Rechnungen stets die klassische Abzählung bestehen bleiben, da Übergänge zwischen den $n!$ Teilsystemen vorkommen; also kann kein Teilsystem ausgeschlossen werden. Die Übergänge werden aber bei abnehmenden Unterschieden der Partikel immer seltener. Werden die den Übergängen entsprechenden Amplituden kleiner als eine endliche, durch die Schärfe des betreffenden Zustandes definierte Größe, so besteht eine logische Möglichkeit, die Übergänge ganz auszuschließen und die Abzählung zu ändern. Es sei noch betont, daß nach den hier ausgeführten Überlegungen eine endliche Wechselwirkung der Systeme für die Abänderung der Abzählung eine notwendige Voraussetzung ist. Wenn die Perioden der dem Resonanzeffekt entsprechenden Energiepulsationen länger sind als die Lebensdauer, so verlieren die oben ausgeführten Rechnungen den Sinn.

Wir haben oben hervorgehoben, daß der Ausschluß aller Termsysteme bis auf ein bestimmtes ohne Verletzung der Gesetze der Quantenmechanik möglich ist. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß dieser Ausschluß doch gewisse sehr charakteristische Beschränkungen mit sich bringt. Er bedeutet nämlich, daß es keinen physikalischen Sinn hat, über die Bewegung oder die diese Bewegung darstellende Matrix eines einzelnen Elektrons oder über die Matrix irgend einer nichtsymmetrischen Funktion der Elektronen in einem Atomsystem zu sprechen. Eine solche Matrix würde nämlich im allgemeinen Glieder enthalten, die

Übergängen von einem Termsystem zu anderen, also auch zu nicht vorkommenden Termsystemen entsprechen. Deshalb kann z. B. auch den Vertauschungsrelationen in ihrer gewöhnlichen Form im allgemeinen kein physikalischer Sinn beigelegt werden; wohl aber allen symmetrisierten Formen dieser Bedingungen. Es handelt sich indessen hier nur um eine formelle Beschränkung, denn alle prinzipiell beobachtbaren Größen sind ihrem Wesen nach symmetrische Funktionen der Elektronen.

Der hier geschilderte Zusammenhang müßte nur als Programm angesehen werden, solange die mathematische Behandlung der Systeme, die aus n gleichen Teilsystemen bestehen, nicht durchgeführt ist. Ich möchte als Ergänzung daher kurz angeben, wie dasjenige Termsystem, das keine äquivalenten Zustände der Teilsysteme mit sich führt und das als einzige Lösung übrig bleiben soll, allgemein eindeutig konstruiert werden kann.

Die n völlig gleichen Teilsysteme mögen sich in den durch die „Quantenzahlen“ $m_1, m_2 \dots m_n$ festgelegten stationären Zuständen befinden. Dann haben alle die Zustände des Gesamtsystems, die aus dem eben betrachteten durch irgend eine Umstellung der $m_1 \dots m_n$ hervorgehen, die gleiche Energie. Die Wechselwirkungsenergie H^1 wird in erster Näherung nur Glieder enthalten, die Übergängen von höchstens zweien der Teilsysteme entsprechen, wenn H^1 sich additiv aus Wechselwirkungen zwischen je zwei Teilsystemen zusammensetzt. Um den Zeitmittelwert der Störungsenergie W^1 zu einer Diagonalmatrix zu machen, muß wie in § 2 eine kanonische Transformation ausgeführt werden. Um sie zu finden, ist in bekannter Weise ein System von $n!$ Gleichungen mit $n!$ Unbekannten S_k zu lösen. Wir bezeichnen dasjenige Glied in H^1, das keinem Übergang eines der Teilsysteme entspricht, mit H^1_α; diejenigen Glieder, die Vertauschungen zweier der Zahlen $m_1 \dots m_n$ entsprechen [dies sind im ganzen $\frac{n(n-1)}{2}$ Glieder], mit $H^1_\beta, H^1_\gamma, \dots H^1_\nu$; dann ordnen wir die $n!$ Zustände gleicher Energie so, daß an erster Stelle der Zustand $m_1 \dots m_n$ kommt, dann alle Zustände, die aus ihm durch eine „Transposition“ hervorgehen; dann die, zu deren Herstellung aus dem ersten Zustand zwei Transpositionen notwendig sind usw. Die das System $n!$ linearer Gleichungen charakterisierende Determinante hat dann etwa die Form

$$\begin{vmatrix} W-H^1_\alpha & -H^1_\beta & -H^1_\gamma \dots -H^1_\nu & 0 \dots 0 \\ -H^1_\delta & W-H^1_\alpha & 0 \dots\dots 0 & -H^1_\varepsilon \dots \\ -H^1_\eta & 0 & W-H^1_\alpha\, 0 \dots 0 & -H^1_\zeta \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \tag{18}$$

Eine Lösung dieses Gleichungssystems lautet:

$$W^1 = H_\alpha^1 - H_\beta^1 - H_\gamma^1 - \ldots - H_\nu^1; \quad S_k = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot (-1)^{\delta_k}, \quad (19)$$

wo δ_k diejenige Anzahl von Transpositionen bedeutet, die nötig sind, um den Zustand $m_1 \ldots m_n$ in den mit der Nummer k bezeichneten Zustand überzuführen. Die zu dieser Lösung gehörige Schrödingersche Eigenfunktion ist also gegeben durch

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum (-1)^{\delta_k} \cdot \varphi_1(m_\alpha^k)\, \varphi_2(m_\beta^k) \ldots \varphi_n(m_\nu^k), \quad (20)$$

wo wieder δ_k die Anzahl von Transpositionen bedeutet, die nötig sind, um die Reihe $m_1 m_2 \ldots m_n$ in $m_\alpha^k m_\beta^k \ldots m_\nu^k$ zu verwandeln. Diese Funktion φ hat die besondere Eigenschaft, daß sie bei Vertauschung der Quantenzahlen zweier Teilsysteme das Vorzeichen wechselt. Hieraus folgt sofort, daß das durch (20) charakterisierte Termsystem nicht mit Zuständen, bei denen zwei oder mehr Teilsysteme in äquivalenten Zuständen sind, kombinieren kann. Die Eigenfunktion ψ eines solchen Zustandes müßte nämlich notwendig gegen Vertauschungen der äquivalenten Teilsysteme invariant sein. Ist f eine die Strahlung darstellende und daher notwendig symmetrische Funktion (oder ein symmetrischer Operator) der Koordinaten der Teilsysteme, so wird das Integral

$$\int f \psi \varphi \, d\Omega = 0, \quad (21)$$

da es bei Vertauschung zweier äquivalenter Teilsysteme das Vorzeichen wechseln müßte, ohne seinen Wert zu ändern.

Man kann durch Induktion (Schluß von n auf $n+1$) einsehen, daß die Terme vom Typus (20) wirklich ein geschlossenes System bilden, d. h. mit keinem anderen Term kombinieren, und daß das durch (20) gegebene Termsystem das einzige ist, das keine äquivalenten Zustände der Teilsysteme enthält. Allerdings ist mir eine strenge Durchführung dieses Beweises noch nicht gelungen. Von dieser Ungenauigkeit abgesehen, kann (20) als die definitive Konstruktion des die Lösung darstellenden Termsystems betrachtet werden.

Nach dieser mehr mathematischen Ergänzung komme ich zum physikalischen Inhalt dieser Untersuchung zurück. Der Zusammenhang zwischen der Einstein-Boseschen Statistik gleicher Partikel und der Quantenmechanik besteht also in der Auswahl einer bestimmten quantenmechanischen Lösung unter vielen möglichen Lösungen. Eine solche Auswahl bedeutet für hinreichend kleine Wechselwirkung im wesentlichen

eine Phasenbeziehung zwischen den Teilsystemen oder Partikeln. Vielleicht könnte man durch eine nähere Untersuchung dieser Phasenbeziehung zu Resultaten kommen, die direkt als Analogon zu den Interferenzen der de Broglieschen Wellen aufgefaßt werden können. Möglicherweise führt also eine nähere Verfolgung der Gründe, um derentwillen die eine Lösung ausgewählt wird, schon in die großen physikalischen Schwierigkeiten, die bei den Kopplungsproblemen auftreten. Mir scheint aber aus der vorliegenden Untersuchung zu folgen, daß wir wahrscheinlich diese Schwierigkeiten nicht zu lösen brauchen, um die Spektra der Atome mit mehreren Elektronen auszurechnen. Diese Spektra dürften vielmehr schon durch die Quantenmechanik bestimmt sein.

[Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht[1]).]

Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. II.

Von **J. B. van Milaan** in Utrecht.

(Eingegangen am 4. Juli 1926.)

Es sind die Multipletts $f' - d^2$, $\bar{d} - d$, $p' - d^2$, $f' - \bar{f}^2$ und $d' - f'$ gemessen. Für die Fälle $f' - d^2$, $p' - d^2$ bekamen wir eine sehr gute Übereinstimmung mit der Summenregel ebenso wie für das Multiplett $\bar{f} - \bar{d}$[2]). Für die Fälle $\bar{d} - d$ und $\bar{f} - f$ bekamen wir eine Abweichung. Es ist auf Seite 433 u. f. eine Tabelle der Intensitäten der Eisenlinien im Gebiet der untersuchten Multipletts in Abhängigkeit von der Stromstärke gegeben.

In dieser Arbeit veröffentlichen wir weitere Ergebnisse unserer Intensitätsmessungen im Eisenspektrum im Anschluß an eine frühere Mitteilung[2]). Zur Vergleichung dieser früheren Messungen mit den jetzigen geben wir hier die Intensitäten dieser Multipletts mit einer Korrektion für zwei Linien wegen einer späteren Aufnahme bei 0,35 Amp. wieder.

Tabelle 1.

j		$\bar{d}$ 0	1	2	3	4	Beob.	Ber.
$\bar{f}$	1	35	35	5,1			75,1	75
		(35)	(35)	(5)				
	2		63	60	6,5		129,5	125
			(70)	(50)	(5)			
	3			108	70	3	181	175
				(120)	(52,5)	(2,5)		
	4				172	52	224	225
					(187,5)	(37,5)		
	5					261	261	275
						(275)		
Beob. . .		35	98	173,1	248,5	316		
Ber. . .		35	105	175	245	315		

Im Anschluß hieran haben wir erst ein $f' - d^2$-Multiplett gemessen. Es enthält die folgenden zwölf Linien:

5569,631	$f'_2 - d^2_1$	5624,563	$f'_2 - d^2_2$
5572,857	$f'_3 - d^2_2$	5658,542	$f'_1 - d^2_{1,2}$
5576,106	$f'_1 - d^2_0$	5658,836	$f'_3 - d^2_{2,3}$
5586,772	$f'_4 - d^2_3$	5709,395	$f'_4 - d^2_{3,4}$
5602,965	$f'_3 - d^2_1$	5712,150	$f'_2 - d^2_{2,3}$
5615,663	$f'_5 - d^2_4$	5784,69	$f'_3 - d^2_4$

[1]) Mitgeteilt vom Direktor Prof. L. S. Ornstein.

[2]) ZS. f. Phys. **34**, 921, 1925.

Das Schema war dasselbe wie beim $\overline{f'} - \overline{d'}$-Multiplett; da die inneren Quantenzahlen j gleich sind, so treten in diesem Falle die gleichen Kombinationen auf. Dies Multiplett zeigte bei der Messung einige Nachteile. Die Linien $f_1' - d_2^2$ und $f_3' - d_3^3$ lagen einander so nahe, daß unser Spektrograph sie nicht trennen konnte. Von den beiden anderen schwächsten Linien konnte nur $f_2' - d_3^2$ gemessen werden. Die Linie $f_3' - d_4^3$ haben wir niemals, auch nicht bei Expositionen von 84 Stunden, auf unsere Platten bekommen. Um jedoch das Ganze auf die Summe umrechnen zu können, haben wir für die Intensitäten der Linien $f_1' - d_2^2$- und $f_3' - d_4^3$-Werte interpoliert, die zur Linie $f_2' - d_3^2$ dasselbe Verhältnis hatten, wie die analogen Linien des Multipletts $\overline{f'} - \overline{d}$. Eine Aufnahme bei einer Stromstärke von 2,5 Amp. gab das folgende Resultat:

Tabelle 2.

j	d 0	1	2	3	4	Beob.	Ber.
1	62	57,5	3,8			123	75
2		86	69	5,1		160	125
3			127	61	2,3	190	175
4				172	20	192	225
5					210	210	275
Beob. . .	62	143,5	199,8	238,1	232,3		
Ber. . .	35	105	175	245	315		

Eine Aufnahme bei 1,2 Amp. zeigte schon bessere Übereinstimmung. Eine dritte bei 1,0 Amp. gab folgendes Resultat:

Tabelle 3.

	0	1	2	3	4	Beob.	Ber.
1	36	35,5	6,1			77,6	75
	(35)	(35)	(3)				
2		68	46,8	8,3		123,1	125
		(70)	(50)	(5)			
3			130	39,6	4,7	174,3	175
			(120)	(52,5)	(2,5)		
4				205	24,5	229,5	225
				(187,5)	(37,5)		
5					280	280	275
					(275)		
Beob. . .	36	103,5	182,9	252	309,2		
Ber. . .	35	105	175	245	315		

Die Übereinstimmung mit der Summenregel ist, wie man sieht, gut, ebenso wie beim Multiplett $\bar{f} - \bar{d}$; untereinander sind die Resultate jedoch verschieden. Unter die beobachteten Zahlen haben wir (eingeklammert) die mittels der Formel von Sommerfeld-Hönl[1]), Kronig[2]) und Russell[3]) berechneten Intensitäten gesetzt. Auffallend war die Gleichheit der Intensitäten der Linien $f_1' - d_0^2$ und $f_1' - d_1^2$. Die Gleichheit wurde die Veranlassung, die analogen Linien beim $\bar{f} - \bar{d}$-Multiplett noch einmal bei kleinerer Stromstärke zu messen. Die Aufnahme bei 0,35 Amp. ergab auch hier, daß die Intensitäten dieser betreffenden Linien gleich sind, wie beim Multiplett $f - d$ (Tab. 3).

Das Multiplett $\bar{d}' - d^2$. Es enthält die Linien:

5208,610	$\bar{d}_3' - d_2^2$	5273,178	$\bar{d}_0' - d_1^2$
5215,195	$\bar{d}_2' - d_1^2$	5283,634	$\bar{d}_3' - d_2^2$
5217,405	$\bar{d}_4' - d_3^2$	5302,315	$\bar{d}_1' - d_2^2$
5229,84	$\bar{d}_1' - d_0^2$	5324,196	$\bar{d}_4' - d_3^2$
5253,479	$\bar{d}_1' - d_1^2$	5339,949	$\bar{d}_2' - d_2^2$
5263,321	$\bar{d}_2' - d_2^2$	5393,185	$\bar{d}_3' - d_3^2$

Hier ist $\Delta k = 0$. Das Multiplett zeigt sehr schwache Linien, die zwischen sehr starken Linien von anderen Multipletts liegen. Bei einer Stromstärke von 2 Amp. mußten wir acht Stunden belichten, um diese Linien in solcher Stärke zu erhalten, daß wir sie photometrieren konnten. Deswegen trat natürlich auch ein starker kontinuierlicher Untergrund auf, der eine große Korrektion bedingte. Die Messung der Linien bei 2 Amp. gab das folgende Resultat:

Tabelle 4.

j	d					2 Amp.	
	0	1	2	3	4	Beob.	Ber.
$\bar{d}$ 0		12,5				12,5	15
$\bar{d}$ 1	22,5	14	39,5			76	75
$\bar{d}$ 2		24,2	22	50,4		96,6	125
$\bar{d}$ 3			106[4])	92	30,6	228,6	175
$\bar{d}$ 4				19,8	192	211,8	225
Beob. . .	22,5	50,7	167,5	162,2	222,6		
Ber. . .	25	75	125	175	225		

[1]) Sommerfeld und Hönl, Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften 1925, Nr. 9.

[2]) Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

[3]) Russell, Proc. Nat. Acad. Wash. 1925.

[4]) Auf die Linie $\bar{d}_3' - d_2^2$ fällt eine starke Linie vom Chrom. Die zweite Messung wurde mit chromfreiem Eisen ausgeführt.

Eine zweite Aufnahme bei 1,7 Amp. gab:

Tabelle 5.

		d					1,7 Amp.	
		0	1	2	3	4	Beob.	Ber.
$\bar{d}$	0		25,5 (25)				25,5	25
	1	26 (25)	7,5 (6,25)	44,5 (43,75)			78	75
	2		32 (43,75)	25 (31,25)	56,3 (50)		113,3	125
	3			34 (50)	88 (87,5)	54,5 (37,5)	176,5	175
	4				25,5 (37,5)	205 (187,5)	230,5	225
Beob. . .		26	65	103,5	169,8	259,5		
Ber. . .		25	75	125	175	225		

Die zweite Messung zeigt schon eine bessere Übereinstimmung mit der Summenregel. Auffallend ist aber die Asymmetrie in den beiden Nebendiagonalen, die bei beiden Messungen auftrat.

Es wurde dann das $p' - d^2$-Multiplett untersucht. Auch dies Multiplett hat das d-Niveau als Anfangsniveau. Es enthält die Linien:

6411,674	$p_3' - d_3^2$	6301,524	$p_2' - d_3^2$
6408,044	$p_1' - d_2^2$	6246,344	$p_3' - d_2^2$
6400,021	$p_3' - d_4^2$	6232,667	$p_2' - d_1^2$
6336,844	$p_1' - d_1^2$	6141,73	$p_3' - d_4^2$
6302,512	$p_1' - d_0^2$		

Dies Multiplett gab sogleich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Erwartung, wie untenstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 6.

		d					2 Amp.	
		0	1	2	3	4	Beob.	Ber.
p	1	16 (15)	32,8 (33,75)	23,5 (26,25)			72,3	75
	2		13,9 (11,25)	43,5 (43,75)	60 (70)		117	125
	3			8,7 (5)	42,5 (35)	135 (135)	186,2	175
Beob. . .		16	46,7	75,7	102,5	135		
Ber. . .		15	45	75	105	135		

Eine zweite Aufnahme bei 1,5 Amp. lieferte ein ebenso gutes Resultat.

Wir haben nun drei Multipletts mit demselben Anfangsniveau ($f-d$, $\bar{d}-d$ und $p-d$). In diesem Falle ist zu erwarten, daß die Intensitäten der Linien dieser Multipletts ein von den sonstigen Umständen unabhängiges Verhältnis haben, abgesehen von der Absorption der Atome, die sich in den Endzuständen f, $\bar{d}$ und p befinden. Da die Absorption in diesem Falle klein ist, haben wir das Verhältnis der Multipletts gemessen. Das Verhältnis soll ja für das Eisenatom charakteristisch sein. Das Verhältnis der Linien in jedem Multiplett ist charakteristisch und bekannt. Darum haben wir die Summe der Intensitäten für das Multiplett genommen und diese drei Summen verglichen. Experimentell haben wir die Summe erhalten, indem wir im Spektrum erster Ordnung dafür geeignete Linien auf einer Platte gleichzeitig aufnahmen. Bei Anwendung der oben bestimmten Verhältnisse der Linien jedes Multipletts ist also das Verhältnis der Summe zu berechnen.

Es wurde gefunden:

$$J_{f-d} : J_{\bar{d}-d} : J_{p-d} = 3 : 3 : 1.$$

Nach dem Korrespondenzprinzip kann man erwarten, daß der Übergang $p-d$ stärker ist als der Übergang $f-d$, denn im ersten Falle nimmt k ab, und im zweiten Falle nimmt k zu. Eine mögliche Erklärung für die Tatsache, daß $J_{f-d} \gtrsim J_{p-d}$ ist, wäre, daß das Endniveau des $p-d$-Übergangs eine größere Gesamtquantenzahl hat als das Endniveau des $f-d$-Übergangs.

Das Multiplett $\bar{f}' - f^2$. Es enthält die Linien:

3687,458	$\bar{f}'_5 - f^2_4$	3763,792	$\bar{f}'_2 - f^2_2$
3709,250	$\bar{f}'_4 - f^2_3$	3767,194	$\bar{f}'_1 - f^2_1$
3727,622	$\bar{f}'_3 - f^2_2$	3787,880	$\bar{f}'_1 - f^2_2$
3734,869	$\bar{f}'_5 - f^2_5$	3795,004	$\bar{f}'_2 - f^2_3$
3743,356	$\bar{f}'_2 - f^2_1$	3798,512	$\bar{f}'_4 - f^2_5$
3749,487	$\bar{f}'_4 - f^2_4$	3799,548	$\bar{f}'_3 - f^2_4$
3758,234	$\bar{f}'_3 - f^2_2$		

Dies Multiplett liegt im Ultraviolett. Die Selbstumkehrung war so groß, daß es uns nicht gelang die Stromstärke genügend herabzusetzen, um eine gute Annäherung der Summenregel zu erhalten. Wohl aber sieht man deutlich, daß die Summen in dem Sinne verlaufen, daß es scheint als ob die Summenregel bei noch schwächeren Strömen erfüllt sein würde.

Wir geben hier nur zwei Resultate.

Tabelle 7.

j	f 1	2	3	4	5	1,5 Amp. Beob.	Ber.
f' 1	107,5	91				198,5	105
2	83	112	96			291	175
3		83,5	118	81		282,5	245
4			70	119	77	266	315
5				61	128	189	385
Beob. .	190,5	286,5	284	261	205		
Ber. . .	105	175	245	315	385		

Tabelle 8.

j	f 1	2	3	4	5	0,3 Amp. Beob.	Ber.
f' 1	90	25,5				115,5	105
	(70)	(35)					
2	41	133	35			209	175
	(35)	(88,5)	(52,5)				
3		55,5	190	32,5		278	245
		(52,5)	(137,8)	(54,7)			
4			54	233	25,6	312,6	315
			(54,7)	(221,8)	(38,5)		
5				46	256	302	385
				(38,5)	(346,5)		
Beob. .	131	214	279	311,5	281,6		
Ber. . .	105	175	245	315	385		

Sehr auffallend ist im letzten Schema die Asymmetrie.

Tabelle 9.

	1	2	3	4	5	0,54 Amp. Beob.	Ber.
0	89					89	35
1	67	76				140	105
2	14	67	96			177	175
3		55	54	98		157,5	245
4			10,5	33	95	138,5	315
Beob. .	170	148,5	160,5	131	95		
Ber. . .	75	125	175	225	375		

Tabelle der relativen Intensitäten von $\lambda = 6136$ bis $\lambda = 6411$.
Stromstärke 2 Amp. Bogen.

Wellenlänge	Bezeichnung	Intensität	Wellenlänge	Bezeichnung	Intensität
6136,62		100	6256,37		9
37,70		78	65,14		14
41,73	$p_3 - d_2$	6,5	70,23		3,5
47,84		1,5	80,62		6,5
51,63		1,5	90,97		4
57,73		6	97,80		10
65,37		4	6301,52	$p_2 - d_2$	32
70,5		7	02,51	$p_1 - d_0$	12
73,35		6	15,32		7,5
80,22		7	15,81		5,5
88,04		5	18,03		29
91,57		74	22,70		8,5
6200,32		7	35,34		29
13,44		10	36,84	$p_1 - d_1$	24
15,15		1,5	44,16		4,5
19,29		20	55,04		6,5
30,73		90	53,68		7
32,67	$p_2 - d_1$	10,5	80,75		3,5
40,65		6,5	93,61		82,5
46,34	$p_3 - d_3$	31,5	6400,02	$p_3 - d_4$	100
52,56		57,5	08,04	$p_1 - d_2$	17,5
54,26		14	11,67	$p_2 - d_3$	44,5

Die Summenregel und ebenso die Formeln von Sommerfeld-Hönl, Kronig und Russell fordern die Symmetrie, während unsere Messungen eine um so größere Asymmetrie ergaben je kleiner die Stromstärke wird, während die Summenregel in immer besserer Annäherung erfüllt wird. In der Tabelle von 1,5 Amp. erkennen wir eine gute Symmetrie, aber eine sehr schlechte Übereinstimmung mit den berechneten Summen.

Dasselbe Verhalten haben wir auch schon beim $\overline{d'} - d$-Multiplett gefunden, und es scheint, als ob es reell ist.

Wir haben auch noch zwei Aufnahmen mit dem Funken gemacht. Das Resultat war aber nicht besser.

Zum Schluß geben wir auch noch das Resultat einer Messung des $d' - f'$-Multipletts.

Es enthält die Linien:

3649,308	$d'_4 - f'_3$	3722,565	$d'_2 - f'_2$
3679,915	$d'_4 - f'_4$	3733,319	$d'_1 - f'_1$
3683,056	$d'_3 - f'_2$	3737,135	$d'_3 - f'_4$
3705,567	$d'_3 - f'_3$	3745,563	$d'_2 - f'_3$
3707,828	$d'_2 - f'_1$	3745,900	$d'_0 - f'_1$
3719,938	$d'_4 - f'_5$	3748,264	$d'_1 - f'_2$

Das sehr schlechte Resultat war zu erwarten, da die Absorption hier sehr groß ist. Auch weitere Messungen gaben keine Verbesserung.

Die Messungen liefern also das Resultat: a) Für die Fälle $\Delta k = \pm 1$ gilt die Summenregel, b) $\Delta k = 0$ gilt die Summenregel nicht; wohl verlaufen die Summen in der Richtung der berechneten Summen, aber die Abweichung von der geforderten Symmetrie wird immer größer.

Tabelle der relativen Intensitäten von $\lambda = 5208$ bis $\lambda = 5506$.
Stromstärke 2 Amp. Bogen.

Wellenlänge	Bezeichnung	Intensität	Wellenlänge	Bezeichnung	Intensität
5208,62	$\overline{d}_3 - d_2$	1,55	5343,44		0,14
15,19	$\overline{d}_2 - d_1$	1,5	53,39		0,19
13,59		2,3	62,76		0,19
17,40	$\overline{d}_4 - d_1$	1,08	64,89		2,08
26,87		17,5	65,43		0,47
29,84	$\overline{d}_1 - d_0$	1,08	67,46		2,45
32,95		15,5	69,96		3,35
35,39		0,28	71,49	$\overline{f}_3 - \overline{d}_2$	52,0
50,64		0,66	73,72		1,6
53,48	$\overline{d}_1 - d_1$	0,33	83,58		6,03
63,32	$\overline{d}_2 - d_2$	1,13	89,68		0,33
66,57		6,1	93,18	$\overline{d}_3 - d_4$	2,5
69,54	$\overline{f}_5 - d_4$	100	97,34	$\overline{f}_4 - \overline{d}_4$	26,0
70,35		10,8	5405,78	$\overline{f}_2 - \overline{d}_1$	29,5
73,19	$\overline{d}_0 - d_1$	1,18	11,12		2,5
81,62		3,06	15,42		4
83,64	$\overline{d}_3 - d_3$	4,05	24,39		5,5
5302,31	$\overline{d}_1 - d_2$	2,07	29,70	$\overline{f}_3 - \overline{d}_3$	32
24,19	$\overline{d}_4 - d_4$	9,42	34,53	$\overline{f}_1 - \overline{d}_0$	19
28,04	$\overline{f}_4 - d_3$	75,3	45,04		3
28,54		15,7	46,92	$\overline{f}_2 - \overline{d}_2$	29,5
30,00		1,02	55,62	$\overline{f}_1 - \overline{d}_1$	20,5
32,90		1,27	97,52	$\overline{f}_1 - \overline{d}_2$	4
39,95	$\overline{d}_2 - d_3$	2,57	5501,47	$\overline{f}_3 - \overline{d}_4$	3,5
41,03		4,7	06,78	$\overline{f}_2 - \overline{d}_3$	5

Tabelle der relativen Intensitäten von $\lambda = 3680$ bis $\lambda = 3800$.

Wellenlänge	Bezeichnung	Intensität		
		1,5 Amp.	0,54 Amp.	Funke
3679,92	$d_4 - f_4$	30,5	24	21
80,78		1		
82,23		6		
83,06	$d_3 - f_2$	13	4	11,5
84,11		7	2	9
85,99		7	2	7
87,46	$\overline{f_5} - f_4$	47,5	22,5	33
89,45		5		7,5
90,45		1,5		4,5
94,01		7,5		9
95,04		2,5		5,5
97,43		1,5		3,5
3701,08		9		9
02,02		1		3
03,53		3		6
04,43		4,5		6
05,56	$d_3 - f_3$	39	39	34
07,04		4		
07,83	$\underline{d_2} - f_1$	35	10	19
09,25	$\overline{f_4} - f_3$	55	37	44
11,21		3	1,5	3
15,90		2		
16,44		7	2	8,5
18,40		4	2	8,5
19,93	$d_4 - f_5$	70	69	74
21,53		2,5	1	4,5
22,56	$d_2 - f_2$	45	48	37
24,37		9,5	3	8
26,05		4	3,5	4,5
26,91		6		6,5
27,62	$\overline{f_3} - f_2$	65	37	49
30,38		3		2,5
31,37		4	3,5	4
32,39		15,5	2,5	10
33,32	$\underline{d_1} - f_1$	50	48	39,5
34,87	$\overline{f_5} - f_5$	100	100	100
37,13	$d_3 - f_4$	71	67,5	66
38,29		8,5	4	15,5
42,61		2,5		1
43,36	$\overline{f_2} - f_1$	65	29	37,5
45,55	$d_2 - f_3$	66	69	62
45,90	$d_0 - f_1$	55	64	50
48,26	$d_1 - f_2$	55	55	51,5
49,49	$\overline{f_4} - f_4$	92,5	88	81
51,08		3,2	3,5	5
53,61		8	1	4
54,48		1,5	1	2
58,23	$\overline{f_3} - f_3$	92	76,5	78
60,04		10		
60,67		4		
62,20		4	3	7

Tabelle der relativen Intensitäten von $\lambda = 3680$ bis $\lambda = 3800$.

Wellenlänge	Bezeichnung	Intensität		
		1,5 Amp.	0,54 Amp.	Funke
3763,79	$\overline{f_2} - f_2$	87,5	61,5	74
65,54		27	10	42
67,19	$\overline{f_1} - f_1$	84	50,5	62,5
69,79		1,5	1	2
74,81		1,5		
76,44		1,5		0,5
85,94		1	1	0,5
86,66	$\underline{f_1} - P_0$	8		
87,88	$\underline{f_1} - P_2$	71	19	32
90,09	$f_2 - P_1$	22,5	2,5	7
91,5		2,5		2
93,47		4	1	3
94,48		4		2
95,00	$\overline{f_2} - f_3$	75	22	39
96,61		5,5	1	4
97,51		10	1	14,5
98,51	$\overline{f_4} - f_5$	60	14	23
99,55	$\overline{f_3} - f_4$	63	20,5	36

[Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht [1])].

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der scheinbaren Heliumdubletts.

Von D. Burger in Utrecht.

(Eingegangen am 14. Juli 1926.)

Das Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten der Heliumdubletts $2p-3d$, $2p-4d$, $2p-5d$, $2p-3s$, $2p-4s$, $2p-5s$ kommt bei geringer Gasfüllung dem Wert 1:8 nahe. Es ist also wahrscheinlich, daß diese scheinbaren Dubletts Tripletts mit einem Verhältnis 1:3:5 sind, von denen die zwei stärksten Komponenten im Spektrographen nicht getrennt werden.

Schon früher haben Ornstein und H. C. Burger [2]) darauf hingewiesen, daß die gelbe Heliumlinie 5876 ($2p-3d$) kein normal zusammengesetztes Dublett vom Typus π–δ ist, wie Ruark, Foote und Mohler [3]) meinten. Erstens sagt der Sommerfeldsche Wechselsatz aus, daß die Multiplizität der Spektralterme in den Spalten des natürlichen Systems abwechselnd gerade und ungerade ist. Beim Helium sollen also nur Einzellinien, Tripletts, Quintetts usf. auftreten. Zweitens ist bekanntlich das Intensitätsverhältnis der Komponenten bei Dubletts 1:2, und zwar ist die Komponente die stärkere, bei der die innere Quantenzahl die größere ist. Ornstein und H. C. Burger haben schon darauf hingewiesen, daß bei der gelben Heliumlinie das Verhältnis keineswegs 1:2 ist und daß vorläufige Messungen ein Verhältnis von ungefähr 1:6 geliefert hatten.

Seitdem haben wir eine Reihe von Messungen angestellt, die zeigten, daß die Intensität der schwächeren Komponente der gelben Linie ($2p-3d$) ungefähr 24 Proz. der Intensität der Hauptlinie beträgt. Wir haben die Messungen auf die Linien $2p-4d$, $2p-5d$, $2p-3s$, $2p-4s$ und $2p-5s$ ausgedehnt. Man kann erwarten, daß alle diese Komplexe dasselbe Intensitätsverhältnis ihrer Komponenten aufweisen werden, da

---

[1]) Mitgeteilt vom Direktor L. S. Ornstein.

[2]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **26**, 57, 1924.

[3]) A. E. Ruark, P. D. Foote und E. L. Mohler, Journ. Opt. Soc. Amer. 8, 17, 1924.

dies nur von der Trennung der $2p$-Niveaus abhängt. Wir bekamen folgendes Resultat:

Linie	Wellenlänge	Intensität der schwächeren Linie im Verhältnis zu der stärkeren Proz.
$2p - 3d$	5876	21
$2p - 4d$	4472	$14^1/_2$
$2p - 5d$	4026	$15^1/_2$
$2p - 3s$	7066	14
$2p - 4s$	4713	$12^1/_2$
$2p - 5s$	4120	13

Wie man sieht, sind alle diese Werte ungefähr gleich, nur die gelbe Linie macht eine Ausnahme. Da sie die überwiegend stärkste ist, lag der Gedanke nahe, daß hier die Selbstabsorption (Selbstumkehr), die natürlich die stärkste der beiden Komponenten am meisten abändert und daher den Kontrast der beiden Linien verringert, am größten ist, und daß, wenn man die Selbstabsorption ganz ausgeschaltet hätte, man bei jeder Linie den Wert $12^1/_2$ Proz. finden würde, dem wir bereits, wie aus der Tabelle erhellt, für die schwächste Linie, $2p - 5s$, ganz nahe kamen.

Um den Einfluß der Selbstabsorption möglichst zu eliminieren, haben wir unsere Untersuchungen mit Geisslerröhren fortgesetzt, die im hiesigen Institut mit sehr wenig Heliumgas[1]) gefüllt waren. Mit den Röhren, in denen die Dichte des Gases am geringsten war, haben wir gar keine Aufnahme erhalten können. Die Röhre mit der mittleren Dichte war nach einer Aufnahme schon ganz „hart". Das Verhältnis der Linien ist $11^1/_2$ Proz. Die dritte Röhre setzte uns in den Stand, eine Reihe von achtzehn Aufnahmen der Linie $2p - 3d$ und zwei der Linie $2p - 4d$ zu machen. Für das Verhältnis der Intensitäten in der letzten Linie fanden wir 13 Proz., für das in der ersten ergab sich eine Reihe von Werten, die mit 22 Proz. anfingen, und mit einigen Schwankungen allmählich bis fast $12^1/_2$ Proz. abnahmen. Die letzten zehn Werte überschritten 15 Proz. nicht mehr, ihr Mittelwert betrug 13,2 Proz.

Da durch die Entladung der Druck abnimmt, zeigt diese Reihe klar, daß die größeren Werte des Verhältnisses durch Absorption verursacht worden sind. Da man, wie oben gesagt ist, bei Helium keine Dubletts, sondern nur Komplexe erwartet, die aus einer ungeraden Zahl von Linien bestehen, und da nach der Summenregel das Verhältnis der Intensitäten

[1]) Helium wurde in liebenswürdiger Weise durch das Physikalische Institut der Universität Leiden zur Verfügung gestellt.

bei Tripletts immer 1 : 3 : 5 ist, liegt es auf der Hand zu vermuten, daß wir es bei Helium mit einem solchen Triplett zu tun haben, bei welchem die zwei stärksten Komponenten einander so nahe liegen, daß unsere Spektralapparate sie nicht aufzulösen vermögen. Das nach dieser Auffassung entstehende scheinbare Dublett würde ein Intensitätsverhältnis 1 : 8 haben. Die Intensitätsmessungen stützen diese Auffassung in vorzüglicher Weise. Lohmann[1]) behauptet zwar, mit einem sehr großen Stufengitter eine dritte Linie beobachtet zu haben, die sehr schwach war und ganz nahe an der stärkeren Komponente lag. Dies wird jedoch nach unseren Untersuchungen sehr unwahrscheinlich. Ruark, Foote und Mohler haben übrigens schon gemeint, diese Wahrnehmung Lohmanns Geistern im Stufenapparat zuschreiben zu müssen.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß auch bei Helium der Wechselsatz gilt, nur bleibt vorläufig unerklärt, warum hier die Aufeinanderfolge der Linien, und also auch das *p*-Niveau ein anderes ist wie gewöhnlich, da die schwächere Komponente hier die längstwellige ist. Da man der stärkeren Komponente immer die größere innere Quantenzahl zuschreibt, sind wir gezwungen anzunehmen, daß bei Helium die Aufeinanderfolge der Energieniveaus durch irgend eine Ursache eine andere ist wie gewöhnlich, d. h. daß man es hier mit „verkehrten Termen" zu tun hat, ebenso wie bei mehreren Elementen, z. B. bei Mangan, Caesium und Eisen.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. L. S. Ornstein und Herrn Dr. H. C. Burger für ihr förderndes Interesse herzlich zu danken.

Utrecht, Juli 1926.

[1]) W. Lohmann, ZS. f. wiss. Photogr. **6**, 1 u. 41, 1908.

Breite der Absorptionslinien in bestrahltem Na-Dampf.

Von W. Kuhn in Zürich.

(Eingegangen am 8. Juli 1926.)

Nicht leuchtender Na-Dampf wird mit Licht bestrahlt, welches von dem Dampfe stark dispergiert aber noch nicht absorbiert wird, und es wird nach dem Einfluß einer solchen Bestrahlung auf den Habitus der *D*-Linien in Absorption gesucht. Aus der Größe des Einflusses, welcher auf Grund der Messungen höchstens vorhanden sein könnte, läßt sich schließen, daß in Übereinstimmung mit den Forderungen des Korrespondenzprinzips die durch das einfallende Licht erzwungene Mitschwingung der Atome keine Energieänderung des Normalzustandes mit sich führt, welche sich bei Anwendung der Frequenzbedingung bemerkbar machen würde und welche etwa der Energie einer der Mitschwingung der Atome entsprechenden Elektronenschwingung gleichkäme.

Man erhält bekanntlich eine Beschreibung der Dispersionserscheinungen, die mit den Ergebnissen von Versuchen weitgehend übereinstimmt, wenn man annimmt, daß alle Atome, die einem Strahlungsfelde ausgesetzt sind, Quellen von sekundären Kugelwellen werden. Im Sinne der klassischen Theorie wäre ein solches Atom, das unter dem Einfluß einfallenden Lichtes streut, zu vergleichen mit einem Oszillator, der unter denselben Umständen ebenfalls harmonische Schwingungen von der Frequenz der störenden Welle ausführen würde. Man kann sich nun fragen, welche Änderungen die Eigenfrequenzen eines solchen streuenden Atoms unter dem Einfluß dieser Störung erfahren werden. Wenn man vom Standpunkte des Korrespondenzprinzips nach der Art der eintretenden Veränderungen fragt und demgemäß in Analogie zur Störungstheorie des quadratischen Starkeffekts die Frequenzen ermittelt, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die bei Bestrahlung von Atomen mit Licht von erreichbarer Intensität auftretenden Frequenzänderungen als verschwindend klein angesehen werden dürfen.

In Anbetracht der quantentheoretischen Verbindung zwischen den Frequenzen und den Energiewerten des Atoms könnte man andererseits die Frage stellen, ob einem Atom, das unter dem Einfluß äußerer Bestrahlung harmonische Schwingungen auszuführen scheint, nicht vielleicht

eine dem Amplitudenquadrat dieser harmonischen Schwingung proportionale Zusatzenergie zukommen würde, die sich bei Anwendung der Frequenzbedingung geltend machen könnte. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß bei einem solchen Ansatz unter günstigen Umständen ein Effekt der Bestrahlung auf den Habitus von Spektrallinien sich experimentell nachweisen lassen müßte.

In Anbetracht der Wichtigkeit der Frage haben wir zusammen mit Herrn Dr. R. de L. Kronig einige Versuche unternommen, über deren Ergebnis in Kürze berichtet werden soll.

Wir haben eine Kugel aus Pyrexglas mit gewöhnlichem Kalium in einem elektrischen Ofen auf etwa 250° C erwärmt. Es befand sich dann so viel Na im Dampfe, daß die *D*-Linien eine scheinbare Breite von zweimal 0,03 Å besaßen. Der Dampf konnte von einer Quarzlampe mit Na-Licht in einer Intensität von 400 HK bestrahlt werden. Breite und Selbstumkehr dieses Na-Lichtes waren durch geeignete Wahl der Temperatur der (elektrisch geheizten) Lampe und mit Hilfe eines Elektromagneten so reguliert, daß in den auffallenden Strahlen nur Wellenlängen mit Abständen von den *D*-Linien zwischen 0,03 und 0,06 Å enthalten waren.

Die einer Intensität von 400 HK entsprechende elektrische Feldstärke ist gegeben durch: $\mathfrak{E}^2 = \frac{4\pi}{c} 400 \cdot 900$ CGS - Einheiten. Wenn man nun unter Berücksichtigung der Stärke der *D*-Linien nach der Dispersionstheorie die Amplitude berechnet, mit der das Elektron des Na-Atoms unter der Einwirkung der genannten Bestrahlung die sekundären Wellen aussendet, und wenn man die einer solchen Elektronenschwingung entsprechenden Energiebeträge berechnet, so erhält man Zahlenwerte, die bei Anwendung der Frequenzbedingung Effekte an den *D*-Linien im Betrage von etwa 0,15 Å würden erwarten lassen.

Es wurde nun die Absorption der *D*-Linien im Na-Dampf okular beobachtet, abwechslungsweise mit und ohne den Einfluß der beschriebenen starken Bestrahlung des Dampfes. Es ließ sich aber bei Einsetzen der Bestrahlung nie eine Spur einer Verbreiterung oder Verschiebung der Absorptionslinien beobachten.

Die Versuche zeigen also die Richtigkeit der eingangs erwähnten Korrespondenzbetrachtungen; sie zeigen, daß Atome, die mit Licht außerhalb ihrer Eigenfrequenz bestrahlt werden, und die dieses Licht streuen, keine Energieänderung vom Betrage einer der Streuung ent-

sprechenden harmonischen Schwingung erleiden, wenigstens insofern nicht, als die Frage nach der für eine Überführung nach einem neuen stationären Zustande aufzuwendenden Energie betroffen wird.

Die vorliegende Untersuchung ist im Institut für theoretische Physik in Kopenhagen ausgeführt und im Dezember 1925 abgeschlossen worden. Ich möchte gern die Gelegenheit benutzen, Herrn Dr. R. de L. Kronig, der sich an der Ausführung der Versuche beteiligt hat, für seine Mitwirkung an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Zürich, Phys.-chem. Inst. d. Universität, 18. Juni 1926.

Über Emission von Elektronen und positiven Ionen im Schmelzpunkt von Metallen.

Von A. Wehnelt und Serglus Selliger [1]).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1926.)

Es wird in der folgenden Arbeit gezeigt, daß die Elektronenemission und die Emission von positiven Ionen von Kupfer und Silber, wenn sie durch die Richardsonsche Gerade dargestellt werden, im Schmelzpunkt einen Knick und Sprung besitzen, wobei die Austrittsarbeit des geschmolzenen Metalls kleiner ist als die des festen. Die Zahl der freien Elektronen vermindert sich bei Übergang in die flüssige Phase annähernd im gleichen Verhältnis, wie der Widerstand des Leiters zunimmt. Zusammenfassung am Schluß.

Einleitung. Die Elektronenemission von heißen Körpern ist seit geraumer Zeit von vielen Forschern untersucht worden. Besonders in den letzten Jahren ist mehrfach versucht worden, die genaue Form der von Richardson [2]) stammenden annähernden Emissionsformel

$$i = A\sqrt{T}\, e^{-\frac{b}{T}}$$

zu ermitteln.

So hat z. B. S. Dushman [3]) eine streng gültige Emissionsformel für reine Metalle, wie Wolfram, Molybdän, Tantal, abgeleitet, in welcher die in der Richardsonschen Formel vorkommende spezifische Konstante A als universelle Konstante angesehen wird, und nur die Konstante b als charakteristische Materialkonstante bleibt. Vor kurzem hat Schottky [4]) gezeigt, daß man die beiden Formeln aus einem allgemeinen Gesetz ableiten kann in Abhängigkeit von der Bestimmung der Größe $[\mu]$ (Änderung der freien Energie des Metalls, wenn man Elektronen aus seinem Inneren entfernt und im Unendlichen zur Ruhe bringt).

Wir werden in dieser Arbeit der Richardsonschen Fassung des Temperaturgesetzes für Elektronensättigungsstrom folgen, da diese für Auswertung unserer Messungen durch ihre größere Allgemeingültigkeit mehr geeignet scheint.

Die Konstante A enthält in sich die Zahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit der emittierenden Substanz. Die Konstante b oder

---

[1]) Gekürzter Auszug aus einer Berliner Dissertation (1926) des einen von uns.

[2]) Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 286, 1901; Phil. Trans. (A) **201**, 479, 1903.

[3]) S. Dushman, Phys. Rev. **20**, 109, 1923.

[4]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **34**, Nr. 9, 1925.

der ihr proportionale Faktor $\delta\varphi$ (in Volt) ist als eine Austrittsarbeit zu betrachten, welche die Elektronen leisten müssen, um von der Oberfläche in den äußeren Raum zu gelangen.

Wie Versuche von Langmuir über Wolfram gezeigt haben, ist die Konstante b bei sauberen Versuchsbedingungen von Temperatur und äußerer Umgebung vollkommen unabhängig und nur durch die materielle Beschaffenheit des Leiters bedingt, was auch nach der kinetischen Gastheorie zu erwarten war. Mit der Theorie dieser Konstanten, hauptsächlich mit der Ursache der Austrittsarbeit, haben sich vor allem Debye[1]), J. Jentzsch[2]) und Schottky[3]) beschäftigt.

Wie Schottky mit seiner modellmäßigen Erklärung der Austrittsarbeit für Elektronen zeigte, wird diese Arbeit hauptsächlich zur Aufhebung der Wirkung der Bildkraft auf die austretenden Elektronen verwandt. Diese Bildkraft wirkt nur bis zum kritischen Abstand x_0 von der Oberfläche, um dann zu verschwinden oder in eine konstante Kraft überzugehen. Der Ausdruck der Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom kritischen Abstand wird annähernd gleich:

$$\delta\varphi = \frac{300\,\varepsilon}{2\,x_0},$$

wo ε die Elektronenladung ist. Auch konnte Schottky durch eine weitere Entwicklung seiner Betrachtungen zeigen, daß die Austrittsarbeit wesentlich durch die atomistische Struktur des Metalls bestimmt und nur eine Funktion des Atomabstandes b ist:

$$\delta\varphi = \frac{4\,\varepsilon}{b}.$$

Daher war es interessant zu untersuchen, welche Änderung der Austrittsarbeit bei einer spontanen Veränderung der Metallstruktur, wie sie z. B. beim Schmelzen von Metallen eintritt, sich bemerkbar machen würde.

Tatsächlich ist vor einiger Zeit eine Arbeit von A. Goetz[4]) veröffentlicht worden, welche eine unwahrscheinlich große Änderung der Austrittsarbeit von Kupfer im Schmelzpunkt aufweist, was von Goetz zuerst irrtümlicherweise als Vergrößerung der Austrittsarbeit in flüssiger Phase, später aber richtig als Verkleinerung gedeutet[5]) und mit der Änderung

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1919.
[2]) J. Jentzsch, ebenda **27**, 129, 1908.
[3]) W. Schottky, Phys. ZS. **15**, 872, 1914.
[4]) A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 377, 1923.
[5]) A. Goetz, Phys. ZS. **26**, 206, 1925.

der Leitfähigkeit im Schmelzpunkt in Verbindung zu bringen versucht wurde.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Ergebnisse der Goetzschen Arbeit über Elektronenemission von Kupfer nachzuprüfen und auf Silber zu erweitern, nebenbei die Werte der Austrittsarbeit und der Konstanten A für diese Metalle zu ermitteln und die Emission von positiven Ionen im Schmelzpunkt zu untersuchen.

Versuchsanordnung. Bei der Wahl der Versuchsapparatur wurde besondere Aufmerksamkeit auf folgendes gerichtet:

1. Der zu evakuierende Rezipient und die einzelnen Apparaturteile sollten bei den untersuchten Temperaturen nicht aus merklich Elektronen emittierenden Substanzen bestehen.

2. Die Temperaturbestimmungen mußten möglichst genau und gleichzeitig mit der Ablesung des Emissionsstromes erfolgen.

Um die erste Bedingung einigermaßen zu erfüllen, wurde als Rezipient ein Quarzrohr (siehe Fig. 1) A gewählt, da, wie bekannt. Quarz bei der in Frage kommenden Temperatur außerordentlich wenig Elektronen emittiert.

An dem einen Ende dieses Quarzrohres wurde zwecks optischer Beobachtung eine Erweiterung D aus durchsichtigem Bergkristall angeschmolzen. Im Innern des Rohres wurden folgende Elektroden angebracht:

Eine aus Eisenblech bestehende Anode A (Fig. 1), dann zur Bestimmung der Temperatur ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle zwischen der Anode und der zu untersuchenden Substanz K angeordnet war, welche in einem Quarzschiffchen lag.

Zum Schutz gegen Niederschläge beim Verdampfen der zu untersuchenden Substanzen wurden alle Zuleitungen in Quarzröhrchen geführt; auf die Anodenquarzröhre wurde noch ein Quarzstäbchen angeschmolzen, welches dazu diente, die bei etwa 950° weich werdende Eisenanode A vermittelst eines starken Platindrahtes am Herunterbiegen zu verhindern.

Um den Thermoelementdrähten größte Festigkeit zu geben, wurde jede der Zuleitungen einzeln durch Quarzröhrchen hindurchgeführt, was bei öfterem Auseinandernehmen der Apparatur sich sehr gut bewährt hat.

Um alle Fälle der Elektronenemission von Platin oder eine solche der bei den Messungen von Kupfer angewandten Eisenkathode zu vermeiden, wurden die Quarzröhrchen bis zur Oberfläche der zu untersuchenden Substanz geführt. Die Kathode selber aus dünnem Platin-

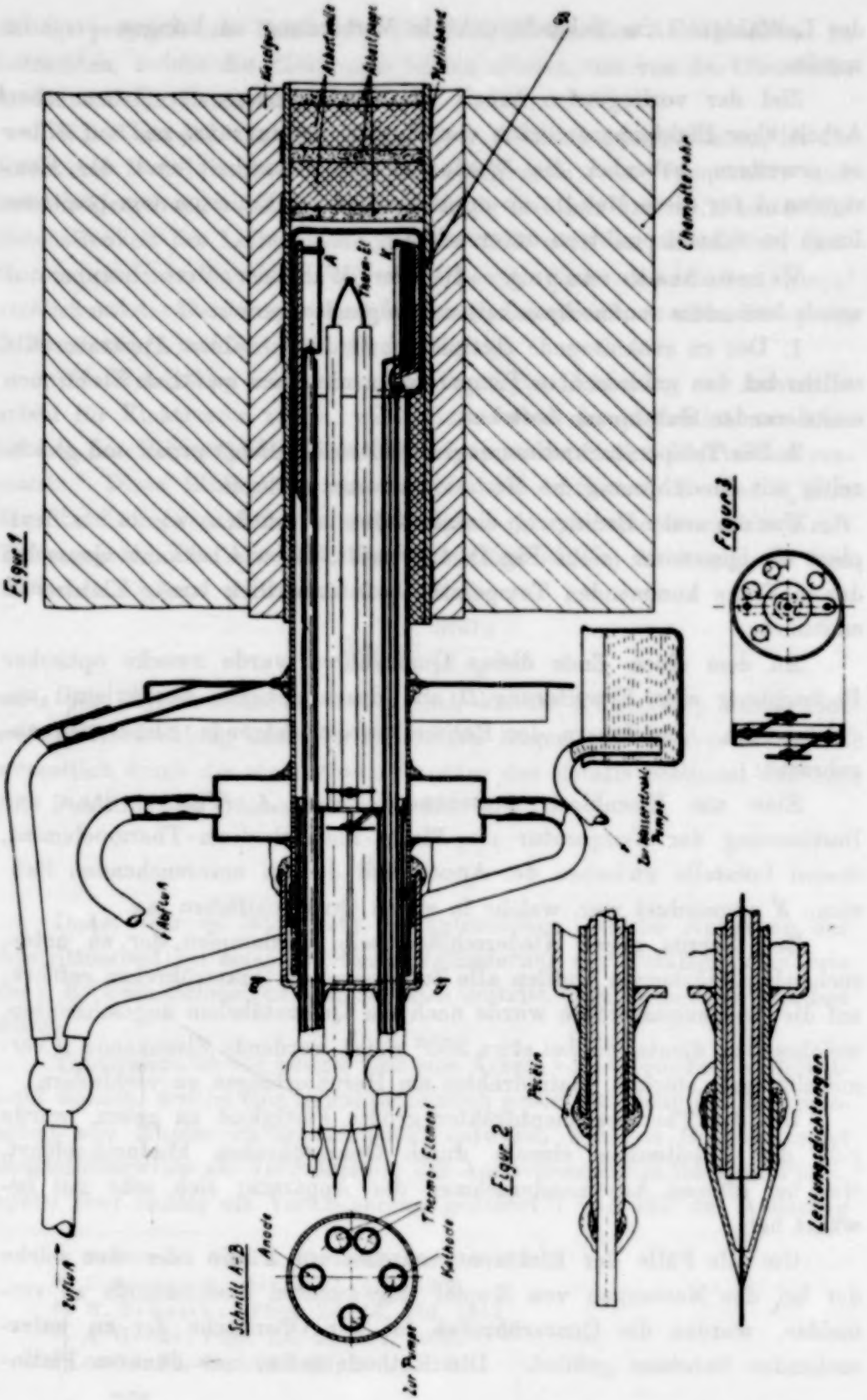

Figur 1
Figur 2
Figur 3
Schnitt A-B
Anode
Kathode
Platin
Leitungsdrähte

Fig. 1.

oder Eisendraht wurde gebogen und auf den Boden des Schiffchens bzw. des Quarzrohres gelegt, so daß sie von der zu untersuchenden Substanz vollkommen bedeckt war.

Diese ganze Apparatur war in einem Glasaufsatz, welcher noch ein Saugrohr für die Pumpe besaß, angebracht und auf das Quarzrohr aufgekittet. Besondere Aufmerksamkeit verwandten die Verfasser auf gute Dichtung der Apparatur. Als Kittmittel wurde wegen seines bei Zimmertemperatur außerordentlich geringen Dampfdruckes weißer Siegellack gewählt.

Um Risse des Siegellacks beim Auseinandernehmen oder durch Stöße zu vermeiden, war er noch mit einer Schicht von Picein bedeckt. Zur Dichtung der Thermoelement-Zuführungen wurde wegen des infolge Raummangels schweren Kittens folgendes Verfahren angewandt: Das stützende Glasrohr wurde erwärmt und mit weißem Siegellack bedeckt und dann ein verjüngtes Glasröhrchen darübergeschoben. Die Platinzuführungen des Thermoelementes wurden in dieses Röhrchen eingeschmolzen und nach außen hin mit Picein geschützt. Diese Dichtungsmethode hat sich so gut bewährt, daß z. B. bei Kupfermessungen nach zehnmaligem Auseinandernehmen der Apparatur die Verfasser kein einziges Mal die Dichtungen des Thermoelementes zu erneuern brauchten.

Die größten Schwierigkeiten bei der Durchführung der Anordnung bot die Schaffung einer richtigen Kühlung. Um saubere Versuchsbedingungen zu erhalten, mußte der Teil des Quarzrohres, auf welchem der Glasaufsatz angekittet war, bei der im Innern des Quarzrohres erzielten höchsten Temperatur auf Zimmertemperatur gehalten werden, um einen merklichen Druck des Kittmittels zu vermeiden. Die erste eingebaute Kühlung, welche aus einem dem Quarzrohr direkt angekitteten Gehäuse bestand und von Leitungswasser durchspült wurde, erwies sich als nicht ausreichend, da durch Wärmestrahlung vom Innern des Rohres die Wand des Glasaufsatzes heiß wurde. Dieses Übel wurde durch den Einbau eines Strahlungsschutzringes (siehe Abb. 1, Fig. 3) beseitigt. Dieser Schutzring bestand aus einer durchbohrten Messingplatte, auf welche ein breiter Messingring hart aufgelötet und ferner zwei Wärmeableitungsflächen mit Hilfe von schmalen Eisenstäbchen befestigt waren. Dieser Strahlungsschutz wurde so auf den die Quarzröhrchen stützenden Glasröhren befestigt, daß er beim Einsetzen in das Quarzrohr direkt unter der Kühlung seine Stellung einnahm.

Diese Maßnahme war aber noch nicht ausreichend, da durch starke Außenstrahlung des elektrischen Ofens der Siegellack der Kühlungs-

dichtung weich wurde, und Undichtigkeiten auftraten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, und um noch bessere Kühlung zu erzielen, wurde noch ein „Außenstrahlungsschutz“ mit Hilfe von Siegellack vor der ersten Kühlung auf dem Quarzrohr befestigt. Dieser Außenstrahlungsschutz bestand aus einer großen, aus verzinktem Eisenblech hergestellten, herzförmigen Scheibe mit abstehendem Rande.

Oben, am inneren Rande der Scheibe, wurde eine Messingröhre mit schmalem und langem Spalt, welche durch Abzweigung von der Kühlungsleitung mit Druckwasser versorgt wurde, angebracht. Das aus diesem Spalt in breitem Fluß strömende Wasser kühlte den Außenstrahlungsschutz und einen Teil des Quarzrohres mit der Siegellackdichtung. Das abfließende Wasser wurde mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe aus dem untenstehenden Gefäß dauernd ausgepumpt. Mit dieser doppelten Kühleinrichtung wurde erreicht, daß alle Kittstellen bei den höchsten gemessenen Temperaturen (bis zu 1200°) vollkommen kalt waren.

Zur Erwärmung auf höhere Temperatur wurde die Quarzröhre in einen elektrischen Ofen gesteckt, und zwar so, daß der aus Bergkristall hergestellte Teil ungefähr in die Mitte des elektrischen Ofens kam. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Innern des Quarzrohres zu erzielen, wurde das Quarzrohr sehr sorgfältig vor Wärmeverlusten isoliert. Das geschah folgendermaßen:

Die Röhre wurde mehrmals in Asbestpapier eingewickelt und alle Öffnungen mit Asbestwolle verstopft. Der hintere Teil wurde mit mehrfachen Lagen von Asbestpapier und Asbestwolle isoliert. Das Auspumpen des Rezipienten geschah mit Hilfe eines Volmer-Pumpen-Aggregates, bestehend aus zwei hintereinandergeschalteten Quecksilberstrahl-Diffusionspumpen. Um möglichst schnelle Evakuierung zu erzielen, wurde als Vorvakuumpumpe eine gute Ölpumpe gewählt und als Saugleitung Glasröhren von großem Querschnitt. In der ganzen Hochvakuumleitung wurde selbstverständlich jeder mit Gummifett gedichtete Schliff vermieden und der Rezipient direkt an die Saugleitung angeschmolzen. Die Abhaltung der Quecksilberdämpfe wurde in der Hochvakuumleitung dicht vor dem Rezipienten in einem U-Rohr mit Hilfe von Äther-Kohlensäuremischung vorgenommen. Die Güte des Vakuums wurde mit einem Mac Leod-Manometer gemessen, welcher vor der Kühlung an die Hochvakuumleitung angeschmolzen war.

Als Schaltungen für die Messungen wurde folgende Anordnung gewählt (Fig. 2):

Die Anode A war über einem Ayrtonschen Nebenschlußwiderstand und Potentiometer an eine Gleichstromspannung von 110 Volt angeschlossen. Durch zur Orientierung aufgenommene Stromspannungskurven wurden als maximale Anodenspannung 110 Volt gewählt, welche vom Städtischen Elektrizitätswerk entnommen wurden. Der eine Pol des Potentiometers wurde an plus 110 Volt angeschlossen und der zweite

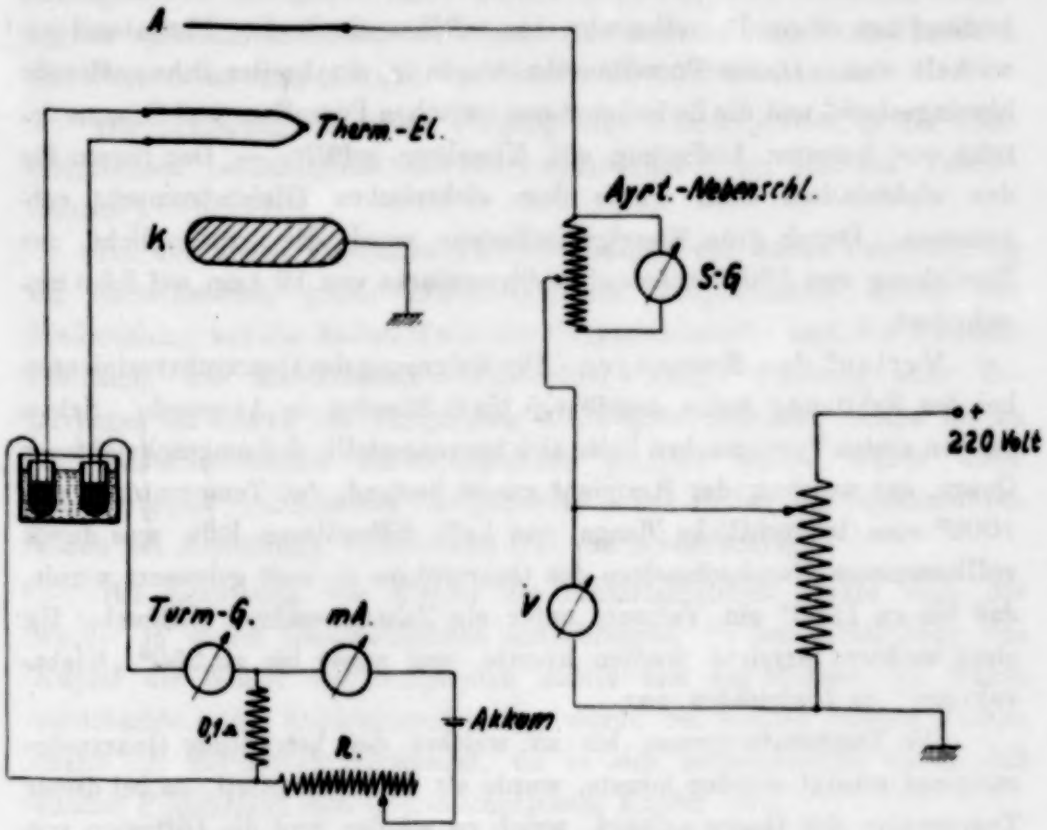


Fig. 2.

geerdet. Zur Ablesung der Anodenspannung diente das Voltmeter V. Zur Ablesung der Sättigungsstromwerte wurde ein Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske benutzt (Empfindlichkeit ungefähr 10^{-9}), welches an dem Ayrtonschen Nebenschluß angeschlossen war. Die Kathode K wurde geerdet. Um die Temperatur möglichst genau zu bestimmen, wurde als Messungsanordnung die Kompensationsmethode nach Lindeck und Rothe[1]) gewählt.

Die freien Enden des Platin-Platinrhodium-Thermoelements (Firma Heraeus, Hanau) wurden mit Hilfe von Wasserkühlung auf 20° C ge-

[1]) Lindeck und Rothe, ZS. f. Inst. **20**, 293. 1900.

halten, seine Zuleitungen wurden durch Kompensationswiderstand von 0,1 Ohm an ein Türmchengalvanometer von Siemens & Halske, welches als Nullstrom anzeigendes Instrument diente, angeschlossen. Der Thermostrom wurde durch den Strom eines Akkumulators kompensiert, welcher mit Hilfe des Widerstandes R und des Milliamperemeters mA auf gewünschte Werte eingestellt wurde.

Der elektrische Ofen, in welchem der Rezipient erhitzt wurde, bestand aus einem Porzellanrohr, um welches ein breites Platinband gewickelt war. Dieses Porzellanrohr wurde in ein breites Schamotterohr hineingesteckt und die Zwischenräume zwischen Porzellan- und Schamotterohr zur besseren Isolierung mit Kieselgur gefüllt. — Der Strom für den elektrischen Ofen wurde dem elektrischen Gleichstromnetz entnommen. Durch gute Kieselgurisolierung wurde die ursprüngliche, zur Erreichung von 1200° notwendige Stromstärke von 12 Amp. auf 8,5 Amp. reduziert.

Verlauf der Messungen. Die Entgasung des Quarzrohrrezipienten bei der Erhitzung nahm ungefähr 5 bis 6 Stunden in Anspruch. Schon bei den ersten Vorversuchen hatte sich herausgestellt, daß umgeschmolzener Quarz, aus welchem der Rezipient zuerst bestand, bei Temperaturen von 1000° eine beträchtliche Menge von Luft diffundieren läßt, was durch vollkommenes Durchschmelzen des Quarzrohres so weit gebessert wurde, daß bis zu 1150° ein Vakuum unter ein Zehntausendstel Millimeter Hg ohne weiteres erreicht werden konnte, und sogar bis zu 950° „Klebevakuum“ zu beobachten war.

Die Temperaturgrenze, bis zu welcher der betreffende Quarzrohrrezipient erhitzt werden konnte, wurde als 1150° ermittelt, da bei dieser Temperatur das Quarz anfängt, weich zu werden und die Diffusion von Gasen durch die Quarzwände rasch zunimmt. Auch beim Aufnehmen der Richardsonschen Sättigungskurven hat sich herausgestellt, daß bei etwa 1000° die Leitfähigkeit von glühendem Quarz schon sehr beträchtlich wird, was sich zuerst dadurch bemerkbar gemacht hat, daß bei einseitiger Ausschaltung des elektrischen Ofens — es wurde zuerst nur die Minus-Pol-Leitung unterbrochen — eine Abbiegung von den Richardsonschen Geraden vorkam und bei Einstellung von Anodenpotential auf Null noch ein zu starker Anodenstrom beobachtet wurde. Um dies zu untersuchen, wurde an die Plus-Leitung des elektrischen Ofens ein Ausschalter eingebaut, dann der Ofen mit dem Rezipienten erhitzt, auf die Anode plus 100 Volt gelegt, die Kathodenzuleitung geerdet und die Plus-Leitung des Ofens ausgeschaltet. Dadurch änderte der Ausschlag

des Spiegelgalvanometers sofort seine Größe, nahm aber bei der Ausschaltung der Minus-Leitung des Ofens wieder den ursprünglichen Wert an. Diese Änderung des Ausschlages kann man sich dadurch erklären, daß der Strom durch die Platinspirale, durch glühendes Porzellan und Quarzrohr und die geerdete Kathode, welche mit dem Quarzrezipienten guten Kontakt hatte, fließen mußte. Bei Ausschaltung der beiden Ofenleitungen war der Verlauf der Richardsonschen und Stromspannungskurven vollkommen normal. Die ganze Erscheinung wurde als Funktion der Temperatur ermittelt und war bereits bei 600° bemerkbar.

Die Erklärung für diesen Vorgang liegt wahrscheinlich in der elektrolytischen Leitfähigkeit von Siliziummaterialien bei höheren Temperaturen[1]).

Bei den ersten Versuchen mit Silber machte die starke Verdampfung der Silberkathode große Schwierigkeiten, hauptsächlich durch den Niederschlag auf die kalten Teile des Thermoelementes und der Anodenzuleitung, was Kurzschlüsse verursachte. Durch Führung aller Zuleitungen im Innern des Rezipienten durch Quarzröhrchen, welche bis zu den heißesten Stellen des Rezipienten geleitet waren, wurde diese Schwierigkeit vollkommen aufgehoben. Die Enden der Quarzröhren waren bei Abkühlung vollkommen frei von Niederschlag.

Bei Benutzung von Kupfer als Schmelzmaterial mußte man das Kupfer in einem Quarzschiffchen unterbringen, da bei Abkühlung das Kupfer die Wände des Rezipienten mitriß und ein Platzen der Röhre verursachte. Als Kathodenzuführung wurde bei Kupfer anstatt Platindraht ein Eisendraht verwendet, da es sich herausgestellt hatte, daß dünner Platindraht sich in geschmolzenem Kupfer löst.

Als Versuchsmaterial wurde chemisch reines Silber und elektrolytreines Kupfer genommen.

Die Aufnahmen der Sättigungskurven als Funktion der Temperatur erfolgten folgendermaßen:

Bei den Messungen von Silber wurde nach Einfüllen von 75 g spanförmigen Silbers der Glasaufsatz auf die Quarzröhre aufgekittet. Dann wurde der Rezipient in den elektrischen Ofen eingepackt und, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur im Innern des Rezipienten zu erzielen, mit Asbestwatte sorgfältig gegen Wärmeverluste isoliert.

Eine gute Isolierung darf man bei derartigen Versuchen nicht unterschätzen, da bei Vorversuchen mit nicht genügend gegen Wärme-

[1]) H. Schönborn, ZS. f. Phys. **22**, 305, 1924.

verluste geschütztem Rezipienten sich eine große Diskrepanz zwischen den Angaben des Thermoelementes und dem wirklichen Schmelzpunkt ergab. So haben z. B. die Verfasser optisch durch das Bergkristallfenster des Rezipienten beim Schmelzen von Silber den Schmelzpunkt bei 1010°, anstatt nach Angaben des Thermoelementes bei 960°, festgestellt, was wahrscheinlich auf unregelmäßige Temperaturverteilung im Innern des Rezipienten zurückzuführen war. Was allerdings den Erstarrungspunkt anbetrifft, welcher bei ausgeschaltetem Ofen festgestellt wurde, so war hier eine Diskrepanz nicht wahrzunehmen, und der Erstarrungspunkt von Silber wurde optisch zwischen 960 und 965° festgestellt. — Man kann ferner bei guter Isolierung die Abkühlung des Rezipienten bei ausgeschaltetem Ofen so verlangsamen, daß die Werte für jede 5 bis 10° Temperaturunterschied genau abzulesen sind.

Nach Einbringen des Rezipienten in den elektrischen Ofen wurde der Glasaufsatz an die Pumpensaugleitung angeschmolzen, die elektrische Leitung (siehe Schaltungsschema Fig. 2) sowie die Kühlleitungen angeschlossen und mit dem Pumpen begonnen. Nach Feststellung des „Klebevakuums" im Innern des Rezipienten, welches zur Feststellung guter Dichtung vorhanden sein mußte, wurde der elektrische Ofen eingeschaltet und die Temperatur im Rezipienten langsam auf 20 bis 30° über die Grenze des durchzumessenden Temperaturintervalls gebracht. Diese Temperatur wurde stundenlang innegehalten, bis genügendes Vakuum unter einen Zehntausendstel Millimeter vorhanden und die spontane Gasabgabe, welche sich durch plötzliche Stöße des Galvanometerausschlages bemerkbar machte, verschwunden war. Nachdem dies erreicht war, wurden bei doppelpolig ausgeschaltetem Ofen zwecks Feststellung des Vorhandenseins des Sättigungsstroms die Stromspannungskurven für verschiedene Temperaturen aufgenommen.

Das Ablesen der Anodenstromwerte bei diesen Aufnahmen mußte sehr schnell vonstatten gehen, um nicht inzwischen eine merkliche Temperaturveränderung eintreten zu lassen.

Die Kurven zeigten einen sehr steilen Verlauf, was nach Ansicht der Verfasser auf starke Emission von positiven Ionen durch Materialverdampfung zurückzuführen ist, welcher Vorgang bekanntlich den Raumladungseffekt heruntersetzt.

Das Ablesen der Werte geschah folgendermaßen:

Der elektrische Ofen wurde doppelpolig ausgeschaltet. Mit Hilfe des Widerstandes wurde die Spannung des Thermoelementes kompensiert, und zwar so, daß auf Milliamperemeter die temperaturentsprechende

millivoltzahlkompensierende Stromstärke eingestellt wurde. Dies wurde notiert und das nullstromanzeigende Türmchengalvanometer beobachtet. Im Nullpunkt wurde einem Hilfsbeobachter Kommando zur Ablesung des Spiegelgalvanometerausschlages gegeben und dadurch die der eingestellten Temperatur entsprechenden Sättigungsstromwerte gewonnen.

Die Werte des Sättigungsstromes wurden in Intervallen von je 10^0 gemessen und in der Umgebung des Erstarrungspunktes in solchen von je 5^0. Die Grenzen der gemessenen Intervalle wurden dadurch bestimmt, daß man, um jeden Fehler bei den Messungen zu vermeiden, ganze Meßreihen mit gleicher größtmöglicher Empfindlichkeit des Galvanometers ausführte, was bei Silber ein Intervall von 930 bis 1040^0 und bei Kupfer zwischen 1030 und 1140^0 ergab. Bei den Aufnahmen der Kurven wurden mehrfach plötzliche Stöße des Spiegelgalvanometers beobachtet, und zwar waren die Stöße bei Silber klein, höchstens 1 bis 2 cm in Richtung der Stromvergrößerung. Bei Kupfer war diese Erscheinung viel stärker, aber die Richtung der Ausschläge war umgekehrt, und zwar betrugen diese Ausschläge manchmal 10 bis 20 cm.

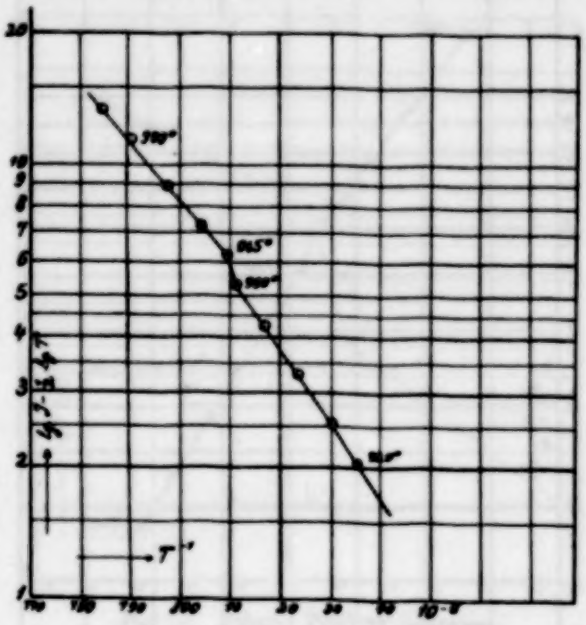


Fig. 3a. Silber. Negative Emission. Silberschmelzpunkt: 960,5°.

Diese plötzliche, zeitweilig starke Verminderung der Ausschläge bei Kupfer und Vergrößerung derselben bei Silber ist nach Ansicht der Verfasser auf spontane Gasabgabe zurückzuführen, welche wahrscheinlich bei Kupfer wieder auf Abgabe von chemisch-aktiven Gasen zurückzuführen ist[1]). Vorsichtigerweise wurden bei den Auswertungen der gewonnenen Resultate alle Kurven, bei denen diese Erscheinungen bemerbar waren, ausgeschlossen. Das Sinken der Sättigungsstromwerte bei Messungen von negativen Emissionen beider Metalle wurde, den e-Funktionen entsprechend, zuerst schnell und dann bei niedrigerer Temperatur langsamer. Eine direkte Unstetigkeit der negativen Emission im Schmelzpunkt war

[1]) I. Langmuir, Phys. ZS. **15**, 516, 1914.

nicht zu bemerken. Im Gegenteil war bei den Messungen von positiver Emission ein plötzliches Sinken des Sättigungsstromes im Schmelzpunkt klar zu sehen. In folgender Tabelle sind die gewonnenen Werte für positive Emission von Kupfer gegeben. Diese Werte, wie überhaupt alle Messungen über positive Emission, wurden mit geerdeter Anode und plus 110 Volt Kathodenspannung gewonnen.

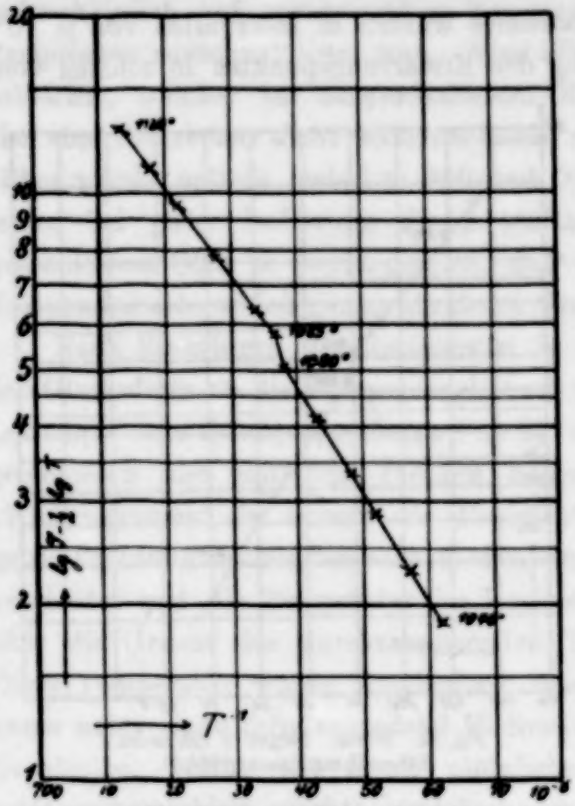


Fig. 3b. Kupfer. Negative Emission. Kupferschmelzpunkt: 1083°.

Alle Messungen wurden am Silber mit einem mit dem Mac Leod nicht mehr meßbaren Vakuum, bei Kupfer unter einem zehntausendstel Millimeter Hg, aufgenommen. Das Erhitzen des entgasten Rezipienten auf die nötige Temperatur hat ungefähr 30 bis 40 Minuten gedauert, die Aufnahme der Kurven selbst bei Abkühlung etwa 20 Minuten.

Um ein Bild der zeitlichen Abhängigkeit des Sättigungsstromwertes zu gewinnen, wurden in Abständen von etwa 60 Minuten drei bis vier Kurven hintereinander aufgenommen, welche annähernd denselben Verlauf zeigen. Die ersten aufgenommenen Kurven waren ungenau, was wahrscheinlich auf noch kleinen Gasabgaben beruhte. Die besten Kurven waren die mittleren. Dann wurden die Kurven wieder ungenau, und

Kupfer. Positive Emission.

Temperatur	Skalenausschläge	
1120°	49,5	
1110	44,0	
1100	38,0	
1090	32,8	Schmelz-
1080	9,2	punkt
1070	7,5	
1060	5,8	
1050	4,7	

zwar nahm diese Ungenauigkeit mit der Entgasung und mit der Zahl der Messungen immer zu.

Die Sättigungsstromwerte haben ihr Minimum bei mittleren Messungen gehabt. Eine Vergrößerung der Sättigungsstromwerte, welche mit der Zeit eintrat, ist wahrscheinlich auf die Diffusion von Gas durch das glühende Quarzrohr zurückzuführen. Z. B. war bei Messungen von Kupfer, bei welchen Quarz bis zu 1140° erhitzt werden mußte, ein guter Verlauf der Messungen ohne Stöße des Galvanometers nach 8 bis 9 Erhitzungen überhaupt nicht möglich. Nach diesen Messungen sah man an dem so behandelten Rezipienten eine starke eingetretene Entglasung des Quarzes und Bildung von Kristallen, was die Ursache zu starker Diffusion war.

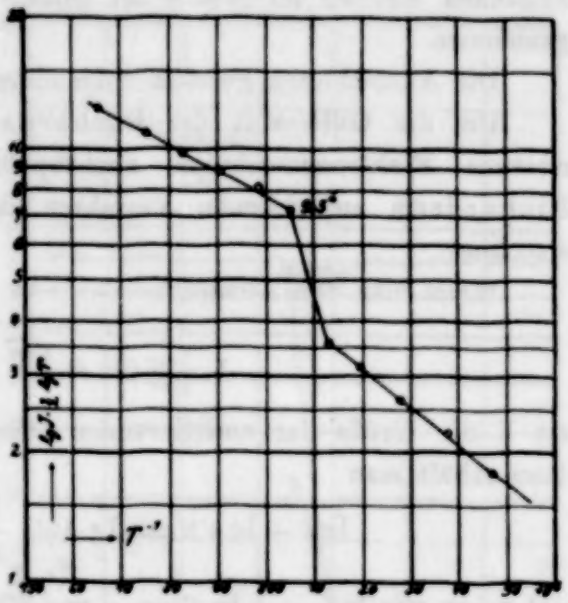


Fig. 3c. Silber. Positive Emission.

Hierdurch wird überhaupt eine gewisse Grenze für die Entgasungsmöglichkeiten des Quarzrezipienten bei Temperaturen über 1000° festgelegt. Bei guter Durchschmelzung des Rezipienten konnte man denselben ohne weiteres für weitere Messungen gebrauchen. Nach Beendigung der Messungen wurde die gesamte Apparatur des Rezipienten auseinandergenommen und die verwendeten Metallkathoden untersucht. Bei Silber waren nach den Messungen die gute Kristallisation der Oberfläche und sehr starke Niederschläge auf den kalten Teilen des Rezipienten zu sehen. Die Kathode selber hatte die Form eines breiten Metallstabes angenommen. Die Kathodenplatinzuführung war fest in Silber eingeschmolzen. Bei Kupfer war die Verdampfung nicht besonders groß und die Niederschläge dünn, die Oberfläche glatt und mit schwarzen Kupferoxydflecken bedeckt, der untere Teil der Kupferkathode war im Gegensatz zur Silberkathode mit Vertiefungen bedeckt. Der Rezipient selbst hatte außer der obenerwähnten Entglasung eine so starke Bindung mit dem Silberniederschlag erhalten, daß man bei Reinigung des Rezipienten die Niederschläge mit Gewalt entfernen mußte, wobei Stücke der Quarzoberfläche abgerissen wurden. Das Bergkristallfenster hatte durch Niederschläge an seiner

Lichtdurchlässigkeit stark gelitten. Zwischen Silber- und Kupferbestimmungen wurde jedesmal eine sorgfältige Reinigung des Rezipienten mit verdünnter Salpetersäure vorgenommen, bis die letzten Reste des Silberniederschlages fort waren. Die Kupferkathode war etwa 40 g schwer und vor Beginn der Messungen in Granform in den Rezipienten eingebracht.

Meßresultate. Insgesamt wurden zur Ausrechnung der Richardsonschen Kurven 26 Werte für Silber- und 18 für Kupfermessungen genommen.

Die Ausrechnung geschah folgendermaßen:

Um die Gültigkeit der Richardsonschen Formeln für die gemessene Elektronenemission nachzuprüfen, wurden nach dem von Richardson angegebenen Verfahren die Meßresultate folgenderweise errechnet:

Wenn man den Ausdruck

$$\frac{i}{\varepsilon S} = A\sqrt{T}\, e^{-\frac{b}{T}},$$

wo S die Größe der emittierenden Oberfläche bedeutet, logarithmiert, dann erhält man

$$\lg i - \lg \varepsilon S = \lg A + \frac{1}{2}\lg T - \frac{b}{T}\lg e,$$

und wenn wir $\lg i - \frac{1}{2}\lg T = y$ und $T^{-1} = x$ setzen, so können wir die Gleichung in folgender Form schreiben:

$$y = a - b_0 x, \text{ wo } a = \lg A + \lg \varepsilon S \text{ ist und } b_0 = \frac{b}{2{,}303}.$$

Diese Gleichung ist die Gleichung einer Geraden, wenn man also die gewonnenen Werte auf ein Koordinatensystem überträgt, bei welchem die Ordinate eine logarithmische und die Abszisse eine in gleiche Abstände geschnittene Teilung besitzt, so bekommt man eine gerade Linie, deren Neigung durch den Koeffizienten b_0 bestimmt ist, während ihr Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den Wert von A liefert. Jede Änderung in der Austrittsarbeit wird also durch eine Änderung des Neigungswinkels charakterisiert, und zwar so, daß sich im gleichen Verhältnis wie die Austrittsarbeit auch der Winkel der Geraden mit der negativen Richtung der x-Achse verkleinert; und wenn wir annehmen, daß die emittierende Oberfläche der Kathode während der ganzen Messungen unverändert groß bleibt — was annähernd zutreffen könnte —, so wird nur die Änderung der Zahl der freien Elektronen eine Parallel-

verschiebung der Geraden hervorrufen, welche der Änderung proportional ist. Nach diesem Verfahren errechnete Kurven wurden notiert, und zwar wurde das gleiche Verfahren auch für positive Emissionen angewendet, was nach den letzten Arbeiten von Spanner[1]) und v. Laue[2]) ohne weiteres gemacht werden kann. Alle Kurven des betreffenden Metalles und seiner Emission zeigen annähernd denselben Verlauf. Einige der besten Kurven, welche mit den übrigen Messungen die größte Übereinstimmung zeigen, sind in Fig. 3 wiedergegeben.

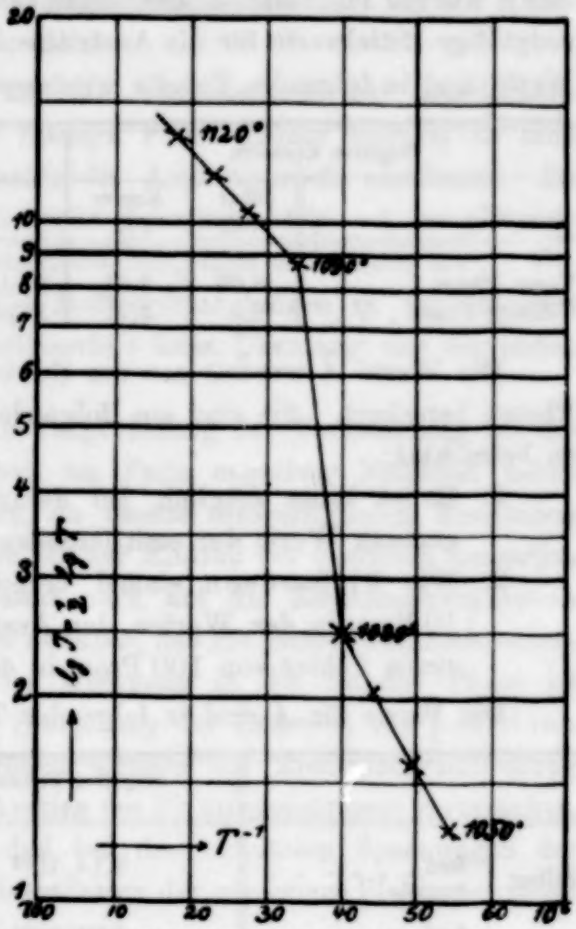


Fig. 3d. Kupfer. Positive Emission.

Im Falle einer negativen Elektronenemission waren die Änderungen so außerordentlich klein, daß dieselben, wenn sie z. B. mit zehnfach geringerer Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers gemessen wurden, kaum noch zu bemerken waren. In beiden Phasen wurde bei Ausrechnung von absoluten Werten der Austrittsarbeit entgegen demjenigen von Richardson das folgende Verfahren angewandt:

Richardson empfiehlt, zur Ausrechnung der Konstanten A und b die graphisch eingetragene Gerade bis zu den Schnittpunkten mit den Koordinatenachsen zu verlängern, zwecks Ausrechnung der Austrittsarbeit den Winkel mit der x-Achse auszumessen. Bekanntlich sind alle graphischen Ausrechnungsverfahren nicht besonders genau, was bei so geringen Änderungen wie im vorliegenden Falle von ziemlicher Bedeutung ist.

Verfasser gebrauchten zur Bestimmung der Austrittsarbeit folgendes Verfahren, welches dem Richardsonschen an Präzision überlegen sein

---

[1]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. 75, 609, 1924.
[2]) M. v. Laue, Sitzber. d. Pr. Akad. d. Wiss. 1923, Nr. 32.

muß. Nach den Regeln der analytischen Geometrie kann man aus folgendem Ausdruck

$$b_0 = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}$$

b_0 genau berechnen, wenn man die Werte für x und y von möglichst weit auseinanderliegenden Punkten nimmt und in jeder Messung und in jeder Phase b nach verschiedenen Punkten bestimmt. Die Mittelwerte von b wurden für einzelne Messungen untereinander abgestimmt und so endgültige Mittelwerte für die Austrittsarbeit erhalten. Die so erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Negative Emission			Positive Emission		
	Silber Volt	Kupfer Volt		Silber Volt	Kupfer Volt
Feste Phase . . .	3,09	3,85	Feste Phase . . .	1,975	3,52
Flüssige Phase . . .	2,9	3,71	Flüssige Phase . . .	1,46	2,49

Die Werte A wurden aus der Richardsonschen Formel für beide Phasen berechnet. Sie sind aus folgenden Gründen nur als annähernde zu betrachten:

1. Es ist kaum möglich, bei derartigen Versuchsbedingungen die genauen Werte der emittierenden Oberfläche S zu ermitteln.
2. Wie Richardson einmal berechnet hat, ist ein Fehler von 10 Proz. in den Werten der Austrittsarbeit gleichbedeutend mit einem Fehler von 100 Proz. in den Werten von A.

Die Werte für A sind in folgender Tabelle gegeben:

		Negative Emission A	Positive Emission A
Silber	fest	$2{,}14 \cdot 10^{22}$	$2{,}44 \cdot 10^{22}$
	flüssig	$1{,}11 \cdot 10^{23}$	$0{,}00218 \cdot 10^{22}$
Kupfer	fest	$5{,}79 \cdot 10^{24}$	$1.08 \cdot 10^{23}$
	flüssig	$3{,}1 \cdot 10^{24}$	$0{,}07 \cdot 10^{23}$

Die gemessenen Sättigungsstromstärken waren:

	Negative Emission	Positive Emission
Silber	$1 \cdot 10^{-6}$ bis $16 \cdot 10^{-6}$ Amp.	$20 \cdot 10^{-4}$ bis $35 \cdot 10^{-4}$ Amp.
Kupfer	$20 \cdot 10^{-6}$ bis $38 \cdot 10^{-5}$ Amp.	$2 \cdot 10^{-6}$ bis $35 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Kurven betrugen bis zu 10 Proz., die Fehlergrenzen waren bei Ablesungen etwa 1 bis 2 Proz.

Diskussion der erhaltenen Resultate. Wie aus den vorhergehenden Meßresultaten und Kurven ersichtlich, ist im Schmelzpunkt von Metallen eine Verkleinerung der Austrittsarbeit vorhanden, welche mit einer Änderung der Elektronenemission verbunden ist.

Untersuchen wir jetzt, was beim Schmelzen von Metallen in atomistischer Hinsicht geschieht. Erstens wird das Kristallgitter zerstört. Zweitens nimmt die Verdampfung in flüssiger Phase außerordentlich zu.

Stellen wir nunmehr fest, welchen Einfluß dies alles auf die Änderung der Austrittsarbeit ausüben kann.

Wenn, was anzunehmen ist, die Atomabstände des betreffenden Metalls beim Übergang in die flüssige Phase größer werden, so muß nach der Schottkyschen Formel[1]) die Austrittsarbeit abnehmen. Da aber die Änderung der Atomabstände sicherlich klein ist, so gilt dasselbe von der Änderung der Austrittsarbeit, falls nicht noch andere Ursachen dafür hinzukommen. Die Meßresultate zeigen in der Tat eine sehr kleine Änderung der Austrittsarbeit beim Übergang von der festen in die flüssige Phase.

Welchen Einfluß die starke Vergrößerung der Verdampfung auf die Verkleinerung der Austrittsarbeit im Falle negativer Emission haben kann, ist leider schwer zu sagen, da unsere diesbezüglichen Kenntnisse viel zu gering sind. Vermutlich ist der Einfluß der positiven Ionisation auf die Austrittsarbeit und damit auch auf die Elektronenemission selbst gleich Null. Dagegen ist es denkbar, daß die gemessenen Elektronenströme geändert werden. Der Übergang in die flüssige Phase ist nämlich mit einer sprunghaften Steigerung der Emission von positiven Ionen verbunden, und diese Ionen können die Elektronenraumladung herabsetzen und dadurch einen Anstieg des Elektronenstromes verursachen. Die Messungen zeigen aber, daß bei den benutzten Spannungen der Sättigungsstrom erreicht und infolgedessen der gemessene Elektronenstrom von der Raumladung unabhängig war.

Was die außerordentlich starke Verdampfung für die Zustände auf der Oberfläche ausmacht, können wir auf Grund unseres heutigen Wissens leider nicht feststellen. Dies wäre jedoch von großem Interesse, da die Austrittsarbeit, wie v. Laue betont, von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt.

Anders können die Verhältnisse liegen bei den von den Verfassern beobachteten positiven Strömen. Die große Stärke dieser Ströme, be-

[1]) W. Schottky, l. c.

sonders bei Silber, kann man vielleicht auf einen starken Materialverlust durch Verdampfung zurückführen. Diese möglichen Beziehungen zwischen Verdampfung und Emission von positiven Ionen sind wahrscheinlich für das Verhalten der Werte für die Austrittsarbeit in diesem Falle von großer Bedeutung. Vielleicht ist es richtig, anzunehmen, daß die Änderung der Austrittsarbeit bei Emission von positiven Ionen und der Sprung durch den Verdampfungsprozeß[1]) beeinflußt wurden. Das tritt besonders hervor, wenn man die Emission von positiven Ionen im Zusammenhang mit der Sättigungsdampfspannungskurve betrachtet, welche bekanntlich ebenfalls beim Übergang von der festen in die flüssige Phase einen Knick macht, worauf wir noch weiter eingehen werden.

Allerdings wurde die Bestimmnng e/m für Kupfer- oder Silberionen wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht vorgenommen, also muß man die Werte für positive Emission mit Vorsicht betrachten.

Jetzt wollen wir noch einige Worte dem bei den Messungen gefundenen Sprung der Richardsonschen Geraden widmen.

Wie aus der Richardsonschen Formel von der Elektronenemission hervorgeht, muß jede Verkleinerung der Konstante b mit einer sprunghaften Vergrößerung der Emission verbunden sein, wenn diese Verkleinerung relativ größer ist als die Verkleinerung von A, was auch der Fall war.

Auf Grund dieser Ergebnisse können wir also annehmen, daß die Richardsonsche Formel auch bei Phasenänderung des Leiters ihre Gültigkeit behält.

Was die Werte von A anbetrifft, so nimmt im Falle der Elektronenemission die Zahl der freien Elektronen beim Übergang in die flüssige Phase ab, und zwar annähernd im Verhältnis 1:2, was sehr bemerkenswert ist dadurch, daß die Leitfähigkeit der betreffenden Metalle im Schmelzpunkt in demselben Verhältnis sprunghaft abnimmt.

Das kann also als Beweis dienen, daß tatsächlich die Leitfähigkeit der Metalle bei Phasenänderung von der Zahl der Leitungselektronen abhängt.

Bei Nachprüfung ihrer Ergebnisse stellten die Verfasser einen interessanten Vergleich zwischen den von ihnen gefundenen Resultaten

---

[1]) Wie W. Schottky einen von uns liebenswürdigerweise aufmerksam machte, müßte auf Grund des Boltzmannschen Verteilungssatzes der Sprung von positiven Ionen bei reinen Verhältnissen den gleichen und entgegengesetzten Relativbetrag haben wie der Elektronensprung.

und einem in der Natur oft vorkommenden, nicht elektrischen Emissionsvorgang, der Verdampfung von Wasserdampfmolekülen, an.

Um diesen Vergleich zu entwickeln, werden wir aus der Clausiusschen Zustandsgleichung auf Grund ähnlicher Betrachtungen, wie sie Wilson für Elektronenemission angestellt hat, eine Formel für Sättigungsdampfspannungsdruck als Funktion der Temperatur ableiten. Wenn man in dieser Gleichung das Volumen des Eises oder der Wassermoleküle gegenüber Dampf vernachlässigt, dann erhält man

$$L = v\,T\,\frac{dp}{dT}.$$

Aus der kinetischen Gastheorie ist $pv = NRT$, wo R Gaskonstante und N Zahl der Moleküle ist. Substituieren wir das im Ausdruck, dann bekommen wir

$$L = \frac{NRT^2}{p}\,\frac{dp}{dT}.$$

Aus derselben Theorie erhalten wir weiter:

$$L = N\varphi + pv = N(\varphi + RT),$$

wo φ als die Arbeit, welche ein Dampfmolekül leisten muß, um ins Freie zu gelangen, zu betrachten ist. Demnach:

$$R\,\frac{1}{p}\,dp = \frac{\varphi + RT}{T^2}\,dT$$

oder integriert:

$$p = A\,e^{\int \frac{\varphi}{RT^2}\,T},$$

und weiter:

$$p = A\,T\,e^{-\frac{\varphi}{RT}}.$$

Wenn wir jetzt die Richardsonschen Geraden für Emission von Wasserdampfmolekülen auf ähnliche Weise wie für Elektronenemission konstruieren, so bekommen wir eine ähnliche Gerade (Fig. 4), wie diejenige, welche wir für die Elektronenemission gefunden haben, und zwar ist die Austrittsarbeit für Wasserdampfmoleküle in flüssiger Phase eine geringere als für Eis.

Auf ähnliche Weise haben die Verfasser auch Sättigungsdampfdruckkurven von verschiedenen Metalldämpfen untersucht, z. B. Zink, Cadmium usw. Alle diese Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei Eis und Wasser. Allerdings sind die Änderungen in den Austrittsarbeiten und die Unstetigkeiten in den Kurven im Schmelzpunkt viel größer als bei Wasser.

Zum Schluß wollen die Verfasser die Ergebnisse dieser Arbeit mit denjenigen von A. Goetz[1]) über negative Emission von Kupfer, Eisen und Mangan vergleichen. Nach den Goetzschen Messungen für Kupfer zeigte die von Goetz konstruierte Richardsonsche Gerade einen sehr scharfen Knick,

$$\frac{\text{flüssige Phase}}{\text{feste Phase}} = 4{,}5.$$

Eine derartig starke Änderung der Austrittsarbeit im Falle der negativen Elektronenemission ist vom Standpunkte der gaskinetischen Theorie vollkommen unwahrscheinlich, und das Fehlen eines Sprunges bei Änderung der Austrittsarbeit muß uns zu der ebenfalls sehr unwahrscheinlichen Annahme veranlassen, daß bei Verkleinerung der Austrittsarbeit auch eine entsprechende Verkleinerung der Emission stattfindet. Auf Grund seiner Ergebnisse stellte Goetz fest, „... daß seine Messungen im Schmelzpunkt sich mit der der kinetischen Elektronentheorie entsprechenden Richardsonschen Auffassung nicht erklären lassen", und: „... die gaskinetische Theorie versagt bei Erklärung vom Austrittsmechanismus der Elektronen im Vakuum".

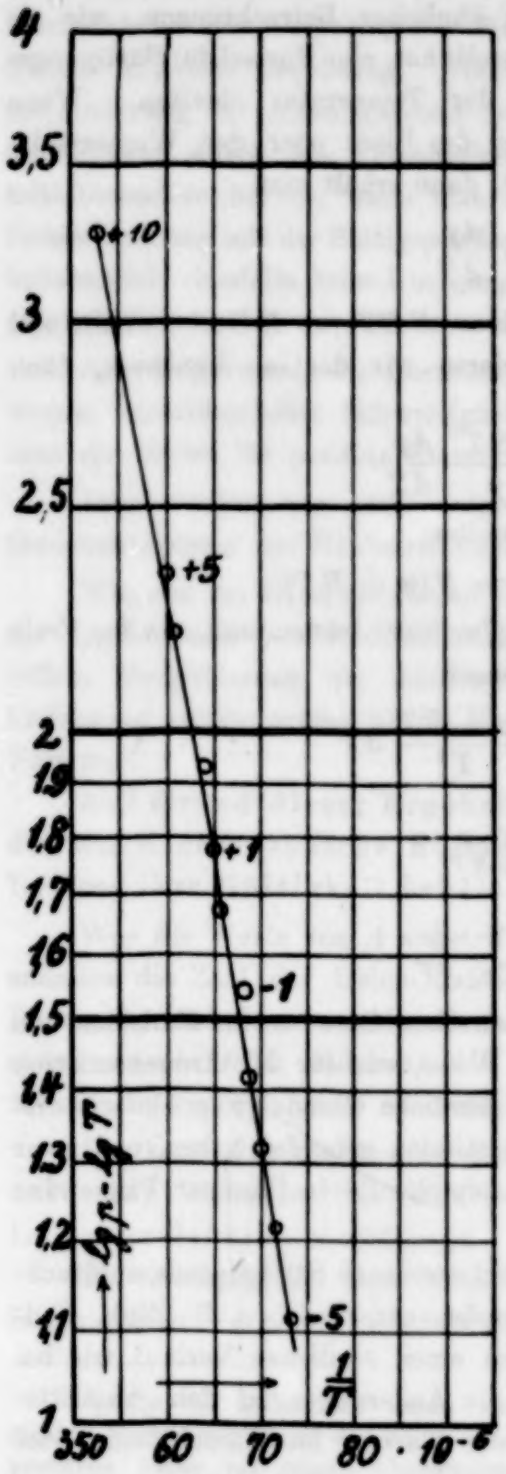


Fig. 4. Wasserdampfspannungskurve.

Diese Diskrepanz zwischen Goetzschen Messungen und den den Resultaten der Verfasser ist nach Auffassung der letzteren durch die unvollkommene Versuchsanordnung von Goetz zu

[1]) A. Goetz, l. c.

erklären [1]). Goetz hat nämlich bei seinen Versuchen die Schmelze in einem Kohlentiegel mit Magnesiumüberzug ausgeführt. Diese beiden Materialien weisen nach dem tausendsten Grad eine starke Emission auf, die auch durch angebrachte Blenden nicht zu vermeiden war, und hierin ist wohl die Möglichkeit enthalten, daß die Resultate seiner Messungen ungünstig beeinflußt wurden. Ferner kann seine Temperaturmeßmethode durch separate Aufnahmen der Temperatur als Funktion der Zeit mit Hilfe von Morseapparaten und Zeitmarken und späterer Extrapolation der gewonnenen Temperaturkurve nicht als unbedingt zuverlässig angesehen werden, ebensowenig wie seine Temperaturaufnahmen mit Hilfe des Wannerschen Pyrometers. Die Verfasser haben selber versuchsweise die Temperatur mit dem Wannerschen Pyrometer aufgenommen, und zwar so, daß der Spalt des Pyrometers auf die glühende Kathode durch das Bergkristallfenster in das Quarzrohr gerichtet war, und dabei öfters große Ungenauigkeiten in der Richardsonschen Geraden erhalten, was wahrscheinlich auf Absorption der Strahlung in Metalldämpfen und Niederschlägen beim Glühen von Metallen zurückzuführen war.

Überhaupt ist es außerordentlich schwer, mit dem Wannerschen Pyrometer eine größere Genauigkeitsgrenze als 10 bis 15 Grad zu erhalten, was bei diesen Messungen auf keinen Fall ausreicht.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Möglichkeit der experimentellen Prüfung der von Schottky stammenden Beziehung zwischen Elektronenaustrittsarbeit und Metallstruktur angegeben.

2. Es wird eine Versuchsanordnung angegeben, die gestattet, die genauen Messungen im Schmelzpunkt von Metallen durchzuführen.

3. Eine Verfeinerung des Richardsonschen Verfahrens zur Ausrechnung der Austrittsarbeit wird beschrieben.

4. Bei negativer und positiver Emission wird eine Verkleinerung der Austrittsarbeit in der flüssigen Phase gegenüber der festen mit der damit verbundenen Vermehrung der Emission im Schmelzpunkt beobachtet.

5. Die Zahl der freien Elektronen vermindert sich beim Übergang in die flüssige Phase annähernd in dem gleichen Verhältnis, wie der Widerstand des Leiters zunimmt.

---

[1]) Nach einer privaten Mitteilung von A. Goetz bekommt er jetzt in einer besseren Versuchsanordnung ähnliche Emissionskurven wie wir.

6. Für Kupfer und Silber werden die Werte für die Austrittsarbeit in beiden Phasen für negative und positive Emission bestimmt.

7. Die Richtigkeit der Richardsonschen Auffassung über Elektronenemission wird auch beim Schmelzpunkt von Metallen bestätigt.

8. Die experimentell gefundenen Resultate erhalten ihre Deutung im Sinne der von Schottky stammenden Theorie der Austrittsarbeit.

9. Es wird ein Zusammenhang der Emission von positiven Ionen mit der Sättigungsdampfdruckkurve ausgesprochen und zum Vergleich der Emissionsvorgang von Wasserdampfmolekülen untersucht.

10. Die Goetzschen Meßergebnisse werden einer vergleichenden Kritik unterzogen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff[1]).

II. Teil.

Von **Richard Conrad** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 15. Juni 1926.)

Der in einer früheren Arbeit experimentell festgestellte Wert des Exponenten der Streuungsformel wird für den Fall der Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff berechnet. Dabei muß außer der Streuungswirkung der beiden Kerne und Elektronen des H_2-Moleküls die Umladung und die mehrfache Streuung berücksichtigt werden. Man erhält dann angenähert den experimentell gefundenen Wert.

Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse.

§ 1. Streuungswirkung des H_2-Moleküls. In einer früheren Arbeit[1]) sind Versuche beschrieben, die die Streuung von positiven Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch H_2 und He zum Gegenstand haben. Es ergab sich folgendes:

Die auf die Auffangefläche fallende Intensität läßt sich darstellen durch die Formel[2]) $J = J_0 \cdot e^{-\frac{c b^3}{R^2}}$, wo b die Länge der streuenden Gasschicht, R den Radius der verwendeten Auffangefläche und c den Streuungskoeffizienten bedeuten. Experimentell erweist sich c als eine lineare Funktion vom Druck s und von $1/v^4$, wenn v die Strahlgeschwindigkeit bedeutet.

Nimmt man Einfachstreuung, d. h. nur einmalige Ablenkung eines Strahlteilchens auf seinem Wege im Gase an, so kommt bekanntlich der Konstanten c die Bedeutung zu: $\frac{4}{3}\pi \frac{E_1^2 E_2^2 N_2}{M_1^2 v^4}$[3]) in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Dabei bedeutet N_2 die Anzahl der ablenkenden Zentren in 1 ccm und E_2 ihre Ladung, E_1, M_1, v[4]) die Ladung, Masse und Geschwindigkeit des Strahlteilchens.

---

[1]) R. Conrad, ZS. f. Phys. **35**, 73, 1925.

[2]) l. c., S. 87. In vorliegender Arbeit ist der Faktor 1/3 im Exponenten in die Konstante c mit hineingenommen.

[3]) Vgl. z. B. l. c., S. 86 (4a). Der Faktor 1/3 ist nach l. c., S. 96, in die Konstante c aufgenommen.

[4]) Die Wärmebewegung des ruhenden Gases kann gegenüber der Strahlgeschwindigkeit von der Größenordnung $2 \cdot 10^8$ cm/sec vernachlässigt werden.

Strahlteilchen sind, wenn wir zunächst von Umladungserscheinungen absehen, Wasserstoffkerne, also Teilchen von der Masse eines Wasserstoffatoms mit einer Elementarladung. Die Geschwindigkeit der Teilchen errechnet sich aus der Entladungsspannung V nach der Beziehung

$$^1/_2 M_1 v^2 = k . E_1 . V,$$

wobei k nach T. Retschinsky[1]), dessen Kurve b bei meinen Versuchen in Betracht kommt, den Wert 0,67 hat. Bei der Bestimmung der Werte für E_2 und N_2 ist zu berücksichtigen, daß wir es bei der Streuung in Wasserstoff mit Molekülen zu tun haben, bei denen weder die beiden Kerne in eine punktförmige Ladung noch die beiden Elektronen in eine Raum- oder Flächenladung zusammengefaßt werden dürfen. Ob das Molekül als Ganzes oder seine Teile einzeln und eventuell unabhängig voneinander für die Streuung berücksichtigt werden müssen, hängt davon ab, ob der sogenannte Stoßparameter p, das ist der Abstand, in dem ein Strahlteilchen ein Ablenkungszentrum passiert, mit den Dimensionen des Moleküls, d. h. mit den Abständen der Kerne und Elektronen voneinander vergleichbar wird.

Um die Größe dieses Stoßparameters unter den vorliegenden experimentellen Verhältnissen abzuschätzen, werde zunächst der Mittelwert des Grenzstreuungswinkels[2]) b ermittelt. Dazu denke man sich den infolge der großen Länge der streuenden Gasschicht variablen Grenzstreuungswinkel ersetzt durch einen konstanten. Oder, was auf dasselbe herauskommt, die ganze streuende Gasschicht sei in einem mittleren Abstand von der Auffangefläche auf eine hinreichend kleine Dicke kondensiert, um den Grenzstreuungswinkel, der mit ψ_1 bezeichnet werde, konstant annehmen zu können. Dann wird $J = J_0 . e^{-\frac{3 c b}{\mathrm{tg}^2 \psi_1}}$[3]). Mit der Schichtlänge b muß die Zahl N_2 der Ablenkungszentren in 1 ccm, die in c steckt, multipliziert werden, um der Kondensation Rechnung zu tragen. Der Abstand der kondensierten Schicht von der Auffangefläche und damit die Größe des Winkels ψ_1 sind dadurch bestimmt, daß durch die Kondensation der gleiche Streuungseffekt hervorgerufen werden soll wie durch die ursprüngliche Gasschicht. Das führt zur Gleichung

$$J_0 . e^{-\frac{3 c b}{\mathrm{tg}^2 \psi_1}} = J_0 . e^{-\frac{c b^3}{R^2}},$$

---

[1]) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **50**, 369, 1916.

[2]) Das heißt des Winkels, um den ein Teilchen mindestens abgelenkt werden muß, um aus dem Strahl auszuscheiden (vgl. l. c., S. 87).

[3]) Durch Integration der Gleichung (8a), S. 87 der erwähnten Arbeit, wobei für $\frac{b-x}{R}$ der konstante Wert $\frac{1}{\mathrm{tg}\,\psi_1}$ gesetzt ist.

daher $\operatorname{tg}\psi_1 = \frac{R}{b}\cdot\sqrt{3}$ [1]). So ergibt sich für ψ_1 in unserem Falle der Wert 16,4″. Damit ein Strahlteilchen um diesen Winkel abgelenkt werde, muß es bei Annahme einer Geschwindigkeit von $2{,}05\,.\,10^8$ cm/sec im Abstande $p_1 = 1{,}41\,.\,10^{-9}$ cm [2]) an einem einfach geladenen Kern vorbeigehen. Nun beträgt der Abstand der beiden Kerne im H_2-Molekül nach F. Reiche [3]) und A. Sommerfeld [4]) übereinstimmend $5\,.\,10^{-9}$ cm, also das $3^1/_2$fache des erwähnten Abstandes p_1. Die Mehrzahl der zu einer Absorption führenden Ablenkungen wird größer als ψ_1, und die entsprechenden Stoßparameter werden kleiner als p_1 sein. Mit Rücksicht hierauf wurde im folgenden angenommen, daß die beiden Kerne der H_2-Molekel unabhängig voneinander streuen [5]). Ob die beiden Kerne dabei mit der Masse eines Atoms oder Moleküls wirken, spielt für die erste Näherung [6]) des Streuungskoeffizienten, die hier genügend genau ist, keine Rolle. Die seltenen Fälle, in denen beide Kerne gleichzeitig auf ein Strahlteilchen einwirken, sind dabei vernachlässigt. Sie sind mathematisch schwer zu fassen, da sie einen Spezialfall des Dreikörperproblems darstellen.

§ 2. Die Streuungswirkung der Elektronen. Die Streuungswirkung der Elektronen im Wasserstoffmolekül hängt wesentlich von der beim Stoß übertragenen Energie ab. Aus den Untersuchungen mit der Methode des Elektronenstoßes ist bekannt, daß vollkommen elastische Stöße zwischen stoßenden Teilchen und im Molekül oder Atom gebundenen Elektronen nur bis zu der Grenze der Energieübertragung vorkommen, die durch die Anregungsspannung einer Seriengrenze des betreffenden Gases gegeben ist. Von dieser Grenze an wird ein Teil der übertragbaren Energie dazu verwandt, das gestoßene Molekül anzuregen und zu ionisieren. Was dabei mit dem stoßenden Teilchen vorgeht, ist nicht bekannt. Eine Ablenkung erscheint, sobald der Stoß unelastisch ist, mit

---

[1]) Hier ist für R nicht der wahre Radius der Auffangefläche zu setzen, sondern ein Mittelwert, der mit Rücksicht auf das Näherungsverfahren zur Berechnung der Streuung eines Bündels mit endlichem Öffnungswinkel (l. c., § 5, im folgenden kurz mit „Sektorenzerlegung" bezeichnet) berechnet wurde.

[2]) Über den Zusammenhang zwischen $\operatorname{tg}\psi$ und p vgl. l. c., S. 85, Formel (3).

[3]) F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 682, 1919.

[4]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 736. Braunschweig 1924.

[5]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **102**, 197, 1923, kommt in seiner noch zu besprechenden Arbeit auf Grund von Betrachtungen über das Gleichgewicht der gestoßenen Kerne zum gleichen Ergebnis.

[6]) l. c., § 4, S. 86.

Rücksicht auf den Schwerpunktsatz unwahrscheinlich. Der Energieverlust auf gerader Bahn ist, auch wenn er 16,4 Volt beim ionisierenden Stoß beträgt, gegenüber der beschleunigenden Spannung von etwa 20 000 Volt, die das Teilchen vor der Kathode durchlaufen hat, auf der Thermosäule nicht bemerkbar. Die Elektronen des Moleküls sind demnach für die Streuung nur so weit zu berücksichtigen, als die beim Stoß übertragene Energie noch nicht zu einer konstitutiven Veränderung des Moleküls ausreicht, d. h. also solange der Stoß elastisch bleibt. Die beim elastischen Stoß übertragene Energie beträgt:

$$\Delta T = -\frac{2 E_1^2 . E_2^2}{M_2 v^2 \left(p^2 + \frac{\lambda^2}{v^4}\right)}, \quad \text{wo} \quad \lambda = \frac{E_1 E_2 (M_1 + M_2)}{M_1 . M_2}.$$

Sie beträgt z. B. für $p = 1{,}4 . 10^{-9}$, was dem Ablenkungswinkel 16′ 4″ entspricht, nur 0,8 Volt. Wie die Energieübertragung beim unelastischen Stoß vor sich geht, ist heute noch unbekannt. Wir dürfen aber wohl bis zur Grenze der elastischen Stöße nach obiger Formel rechnen. Beim H-Atom beträgt die Energie, die nötig ist, um das Elektron aus der Normalbahn in die nächst höhere Bahn zu bringen, 10,15 Volt. Wenn wir annehmen, daß bei dem H_2-Molekül die energetischen Verhältnisse ähnlich liegen, so läge also die Grenze der elastischen Stöße bei 10.15 Volt, was einem $p = 2{,}14 . 10^{-10}$ cm nach obiger Formel entspricht für die Geschwindigkeit $v = 2{,}05 . 10^8$ cm/sec. Um einen Vergleich mit der Erfahrung zu erhalten, betrachten wir die Umladungsvorgänge. Der anfänglich positive Strahl lädt sich auf seinem Wege durch das streuende Gas dauernd um, d. h. die positiven Teile werden bei Zusammenstößen mit ruhenden Molekülen und deren Elektronen[1]) neutralisiert durch Aufnahme eines Elektrons. Wir haben also in der Zahl der Umladungen ein Maß für die ionisierenden also unelastischen Zusammenstöße. Nun beträgt nach den neuesten Messungen von E. Rüchardt[2]) die mittlere freie Weglänge der Umladung eines positiven Teilchens in ein neutrales für $v = 2{,}05 . 10^{-8}$ und den mittleren Druck $7{,}6 . 10^{-3}$ mm Hg λ_p etwa 6 cm, während aus der obigen Betrachtung über die Grenze des elastischen Stoßes eine Weglänge[3]) von $6{,}4 . 10^3$ cm folgen würde. Zum

[1]) Daß die Zahl der freien Elektronen gegenüber der Zahl der Moleküle für die Umladung nicht in Betracht kommt, zeigen übereinstimmend J. Koenigsberger (ZS. f. Phys. **4**, 284, 1925) und H. Baerwald (Ann. d. Phys. **65**, 167, 1921).

[2]) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **21**, 377, 1923. Vgl. auch A. Rüttenauer, ZS. f. Phys. **4**, 267, 1921.

[3]) Die Weglänge berechnet sich nach der Formel $L = \frac{1}{\pi N p^2}$.

Vergleich sei für Streuung um den Winkel ψ_1 die Weglänge $\lambda_{\psi_1} = 121$ cm und die gaskinetische Weglänge für diesen Druck 1,123 cm angeführt. Die niedrige Umladungsweglänge zeigt, daß die Grenze des elastischen Stoßes viel tiefer liegt als 10,15 Volt. Das ließe darauf schließen, daß das Strahlteilchen auf zahlreiche angeregte (leuchtende?) Moleküle trifft, deren Lebensdauer wir notwendigerweise als verhältnismäßig lang annehmen müßten. Um aber auf Grund obiger Formel die Streuungswirkung dieser Elektronen in Rechnung zu ziehen, dürfte nach obigen Darlegungen die Integration (vgl. Teil I, S. 87) nicht über alle ψ-Werte erstreckt werden, sondern bis zu einem Grenzwert, der sich aus einer niedrigeren Grenze des elastischen Stoßes errechnen ließe. Da dies Verfahren hier aber umständlich und der genannte Grenzwert schwer zu bestimmen wäre, verfahren wir so, daß wir nur einen Bruchteil sämtlicher Elektronen für die Streuung berücksichtigen, diese Elektronen aber dann als starr gebunden, d. h. mit der Masse eines Atoms ansetzen. Durch Vergleich der Umladungsweglänge mit der gaskinetischen schätzen wir den Bruchteil der Elektronen, die in hochquantigen Bahnen laufen, auf ein Fünftel aller Elektronen[1]), während wir ein weiteres Fünftel als auf die mittleren Anregungszustände verteilt denken und auch noch für die Streuung ausschließen. Die übrigen drei Fünftel Elektronen sehen wir als starr gebunden an und setzen sie ebenso wie die Kerne für die Streuung an, da ja Abstoßung und Anziehung vollständig symmetrisch verlaufen. Die Zahl der ablenkenden Zentren mit Ladung eines Elementarquants erhöht sich also um $^3/_5$, wobei der Fehler immerhin $\pm\,^1/_5$ betragen kann.

§ 3. **Berücksichtigung der Umladung und der Mehrfachstreuung.** Eine weitere Vermehrung der Streuungswirkung kommt dadurch zustande, daß der anfangs positive Kanalstrahl sich auf seinem Wege dauernd umlädt. Ein bestimmter Bruchteil der in einem Augenblick vorhandenen positiven Strahlteilchen nimmt ein Elektron auf und wird neutral. Gleichzeitig wird jedoch ein Bruchteil der vorhandenen neutralen Strahlen durch Abspaltung eines Elektrons wieder positiv. Der gesamte Strahl strebt dabei einem bestimmten Gleichgewichtszustand zu, der jedoch erst in unendlicher Entfernung von den trennenden Feldern erreicht wird. Um die Streuungswirkung der neutralen Teile abschätzen zu können, berechnen wir die mittlere Zusammensetzung des Strahles. Wir teilen dazu die ganze Wegstrecke der Streuung in 10 Teile, berechnen

[1]) Da jeder fünfte gaskinetische Zusammenstoß zu einer Umladung führt.

die Zusammensetzung des Strahles in der Mitte jedes der 10 Teile und multiplizieren die Anzahl der neutralen Teile jeweils mit dem Streuungsgewicht der betreffenden Stelle, d. h. mit dem Quadrate des Stoßparameters p, der dem Grenzstreuungswinkel dieser Stelle entspricht. Summieren wir und dividieren durch die Summe der Gewichte, so erhalten wir die mittlere Anzahl der neutralen Teile, die auf dem ganzen Wege für die Streuung in Betracht kommen. Die Anzahl der positiven Teile im Abstande x vom trennenden Felde ist $n_p = n_a^0 \cdot e^{-\alpha x} + n_p^0$, die der neutralen $n_a = n_a^0 \cdot (1 - e^{-\alpha x})$, wo n_p^0 und n_a^0 die Anzahl der positiven bzw. neutralen Teile im Gleichgewichtszustand des Strahles bedeuten. Wenn mit L_p und L_a die freien Weglängen der positiven bzw. neutralen Teile bezeichnet werden, ist $\alpha = \alpha_p + \alpha_a = \frac{1}{L_p} + \frac{1}{L_a}$. Auf diese Weise ergibt sich z. B. für die Geschwindigkeit $v = 2{,}05 \cdot 10^8$ cm/sec und $s = 7{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die mittlere Anzahl der neutralen Teile im Strahl zu 41,5 Proz. Die Streuung der neutralen Teile läßt sich ermitteln wenn man bedenkt, daß ein neutrales Teilchen sowohl durch Ablenkung seines Kernes als auch seines Elektrons (unterhalb einer gewissen Grenze) gestreut werden kann. Das hat die gleiche Wirkung, wie wenn die doppelte Anzahl der Gasmoleküle vorhanden wäre. Die neutralen Kanalstrahlteilchen befinden sich zum Teil in hochangeregtem Zustand, wie wir aus dem Starkschen Dopplereffekt[1]) der Kanalstrahlen wissen. Wenn wir daher die Zahl N_s der Moleküle für die Berechnung um 1,41 größer annehmen, so wird der berechnete Effekt um ein geringes zu groß ausfallen, er mag jedoch in erster Näherung als richtig gelten, zumal wir hoffen können, hierdurch den bei der Berechnung der Kernstreuung begangenen Fehler (vgl. S. 467) zum Teil wieder auszugleichen.

Die exakte Berechnung vieler sich superponierender Einzelablenkungen ist aus dem Grunde sehr kompliziert, weil die Wirkung einer Einzelablenkung ganz von der Entfernung der Thermosäule von der Stelle der Ablenkung abhängt. Bei Annahme nur einmaliger Ablenkung eines Strahlteilchens war, wie wir sahen[2]), das Problem durch eine einfache Integration zu lösen. Will man jedoch für ein Teilchen die Wirkung nur zweier Ablenkungen berechnen, so müßte man jede mögliche Ablenkung mit einer beliebigen zweiten Ablenkung kombinieren, die das Teilchen noch gerade über die Thermosäule hinausbringt, und diese

[1]) J. Stark, Phys. ZS. 6, 893, 1905.
[2]) l. c., S. 85.

Rechnung für jeden Punkt der Bahn des Teilchens ausführen. Noch komplizierter wird das Problem, wenn man drei oder mehr Einzelablenkungen berücksichtigen will. Eine weitere Erschwerung der Berechnung liegt darin, daß die Einzelablenkungen sich ja nicht zu summieren brauchen, sondern sich zum Teil wieder in ihrer Wirkung aufheben werden. Dieser letztere Fall läßt sich mit Hilfe einer von Rayleigh[1]) in seiner „Theory of sound" ausgeführten Rechnung behandeln. Dort wird gezeigt, daß Schwingungen einer mittleren Amplitude, aber aller möglichen Phasen im Raum sich so superponieren, daß der Effekt gleich ist der mittleren Amplitude multipliziert mit der Wurzel aus der Anzahl der Schwingungen. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Anzahl der Versuche, deren jeder die gleiche Anzahl n der Schwingungen umfaßt, sehr groß ist. n selbst braucht dabei nicht groß zu sein. Nun ist in unserem Falle die Anzahl der Teilchen, deren jedes das Resultat einer Kombination von Einzelablenkungen auf der Thermosäule festlegt, während der Schwingungsdauer des Galvanometers (etwa 10 sec) von der Größenordnung 10^9. Wir sind also berechtigt, die Gesamtablenkung gleichzusetzen $\psi_m \cdot \sqrt{n}$, wo ψ_m die mittlere Ablenkung und n die Anzahl der Zusammenstöße des einzelnen bewegten Teilchens mit ruhenden Molekülen bedeuten.

Da die Berechnung der mehrfachen Streuung große Schwierigkeiten macht, sobald der Grenzstreuungswinkel variabel ist, rechnen wir wieder mit der kondensierten Schicht (vgl. S. 466) und dem konstanten mittleren Grenzstreuungswinkel ψ_1.

Die folgenden Überlegungen sollen eine erste Annäherung zur Berechnung der Wirkung mehrfacher Ablenkungen um Winkel $< \psi_1$ geben. Als Maß für die Wahrscheinlichkeiten der zwei- und mehrfachen Streuung gegenüber der einfachen Streuung benutzen wir die mittleren freien Weglängen. Die Weglänge der einfachen Streuung ist gegeben durch $\lambda_1 = \frac{1}{\pi N_3 \cdot p_1^2}$. Sie besagt, daß nach Zurücklegen eines Weges gleich der freien Weglänge die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, um mindestens ψ_1 gestreut zu werden, gleich 1, also zur Gewißheit geworden ist. Ganz analog sehen wir die Weglänge der zweifachen Streuung als die Wegstrecke an, nach deren Zurücklegen die Wahrscheinlichkeit, um ψ_2 gestreut zu werden, zweimal zur Gewißheit geworden ist. Damit ein Teilchen um mindesten ψ_2 und höchstens ψ_1 gestreut werde — wo ψ_2

[1]) Lord Rayleigh, Theory of sound, 2. ed. 1894 London.

der Grenzstreuungswinkel der zweifachen Streuung ist — muß es im Abstand zwischen p_1 und p_2 an einem Ablenkungszentrum vorbeigehen, wobei p_2 einer Ablenkung um ψ_2 entspricht. Die Weglänge der zweifachen Streuung ergibt sich als $\lambda_2 = \frac{2}{\pi N_2 (p_2^2 - p_1^2)}$, wenn wir wieder die Wahrscheinlichkeiten vergleichen:

$$w_1 = \pi N_2 p_1^2; \quad w_2 = \frac{\pi N_2 (p_2^2 - p_1^2)}{2}.$$

Analog sind die Wahrscheinlichkeiten der drei- und mehrfachen Streuung:

$$w_3 = \frac{\pi N_2 (p_3^2 - p_2^2)}{3}; \quad w_4 = \frac{\pi N_2 (p_4^2 - p_3^2)}{4}.$$

Die verschiedenen Stoßparameter gewinnen wir mit Hilfe des Rayleighschen Satzes. Ist ψ_1 der Grenzstreuungswinkel der einfachen Streuung, so ist der Grenzstreuungswinkel der zweifachen Streuung gegeben durch $\frac{\psi_1}{\sqrt{2}}$. Denn beobachtet man nur über eine genügend lange Zeit, so kombinieren sich zwei Ablenkungen um ψ_2 im Mittel immer zu dem resultierenden Winkel $\psi_2 \cdot \sqrt{2}$, und dieser Winkel muß ja wieder gleich dem Grenzstreuungswinkel ψ_1 der einfachen Streuung sein. Die ganze Betrachtung erhebt keinen Anspruch auf Strenge; es soll nur versucht werden, die recht kompliziert verknüpften Einzelvorgänge in ihrer Gesamtwirkung auf die Thermosäule abzuschätzen. Es sei angenommen, daß keine meßbare Ablenkung mehr stattfindet, sobald der Stoßparameter p_2 von gleicher Größe wie der halbe Abstand Elektron–Kern in der H_2-Molekel ist, der im Mittel etwa $5 \cdot 10^{-9}$ betragen dürfte.

Dieser Wert wird bei der 13fachen Streuung erreicht, bei der daher die Rechnung abgebrochen wurde. Durch Vergleich der Einzelwahrscheinlichkeiten mit der Wahrscheinlichkeit der einfachen Streuung ergab sich für die Geschwindigkeit $2{,}05 \cdot 10^8$ cm/sec, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit das 2,92fache der einfachen Streuung ist, und zwar bei allen Drucken. Daß diese auf den Weglängen fußende Betrachtung nur angenähert und innerhalb bestimmter Druckgrenzen gelten kann, folgt aus dem Umstand, daß für sehr kleine Schichtdicken, in unserem Falle sehr kleine Drucke, die einfache Streuung tatsächlich, wie wir aus den Beobachtungen von Rutherford und Geiger wissen, die mehrfache Streuung überwiegt[1]).

[1]) Eine Anwendung der exakten Theorie der Mehrfachstreuung von H. Wentzel, Ann. d. Phys. **69**, 335, 1922, auf das vorliegende Problem halte

Die Streuungskonstante c wird unter Berücksichtigung der Kerne und Elektronen $= \frac{64}{15} \cdot \frac{\pi E^4 N_s}{M_H^2 v^4}$. Für den Druck $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und $v = 2{,}05 \cdot 10^8$ ergibt das $3{,}84 \cdot 10^{-8}$. Die Berücksichtigung der Umladung ergab für die gleichen Bedingungen 41,5 Proz. neutrale Strahlteilchen, die Zahl der Moleküle ist also noch mit 1,415 zu multiplizieren. Dies ergibt für c den Wert $5{,}41 \cdot 10^{-8}$. Nun beträgt die Gesamtwahrscheinlichkeit, gestreut zu werden, hierbei etwa das 2,9 fache der einfachen Streuung; der erhaltene Wert für c ist also noch mit 2,9 zu multiplizieren. Als Resultat ergibt sich so $c = 15{,}8 \cdot 10^{-8}$. Der experimentelle Wert ist $16{,}5 \cdot 10^{-8}$, steht also damit in befriedigender Übereinstimmung. Für den doppelten Druck beträgt der Umladungsfaktor 1,5. Die Konstante c dürfte also nicht genau linear mit dem Druck zunehmen, die experimentell erhaltene Kurve müßte eine schwache Krümmung nach größeren Werten zeigen. Doch liegt der Unterschied gegenüber der geraden Linie noch innerhalb der Versuchsfehler von 5 Proz. Der theoretische Wert für den Druck $15{,}2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg ist $34 \cdot 10^{-8}$, der experimentelle $33 \cdot 10^{-8}$.

Für die übrigen Geschwindigkeiten sind die Werte beim Druck $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg:

$v = 1{,}91 \cdot 10^{-8}$ cm/sec: c theoretisch $21 \cdot 10^{-8}$, experimentell $22{,}0 \cdot 10^{-8}$;
$v = 1{,}84 \cdot 10^{-8}$ cm/sec: c theoretisch $24 \cdot 10^{-8}$, experimentell $27{,}0 \cdot 10^{-8}$;
$v = 1{,}71 \cdot 10^{-8}$ cm/sec: c theoretisch $31 \cdot 10^{-8}$, experimentell $36 \cdot 10^{-8}$.

An dieser Stelle sei noch eine Arbeit von G. P. Thomson[1]) erwähnt, die im Verlaufe vorliegender Untersuchungen erschien, und die dasselbe Problem nach einer anderen Methode untersucht. G. P. Thomson verwendet als Auffänger einen Faradaykäfig mit einer spaltförmigen Öffnung von verstellbarer Weite. Er mißt also nur die Anzahl der positiven Teilchen. Die sekundär erzeugten langsamen Ionen werden durch ein Magnetfeld d kurz vor dem Spalt beseitigt. Der Verfasser gibt als Ergebnis seiner nur vorläufigen Messungen an, daß der experimentelle Effekt das 10- bis 20fache des theoretisch zu erwartenden beträgt. Da keine genauen experimentellen Werte, sondern nur die Größenordnung

ich auf Grund ausgedehnter Rechnungen verschiedener Art nicht für aussichtsreich, da die für die numerische Berechnung sowieso etwas ungünstigen Funktionen bei den hier in Betracht kommenden kleinen Winkeln in der Nähe singulärer Punkte rechnerisch sehr schwer genau zu bestimmen sind. Außerdem ist man auch hier gezwungen, mit einem mittleren konstanten Grenzstreuungswinkel zu rechnen, der die erstrebte Exaktheit wieder illusorisch machen dürfte.

[1]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **102**, 197, 1923.

der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment mitgeteilt wird, ist ein Vergleich mit unseren Ergebnissen nicht durchführbar. Jedoch scheint mir bei seinen theoretischen Berechnungen weder die kegelförmige Gestalt des Strahlbündels noch die mehrfache Streuung genügend berücksichtigt. Auch setzt er für die Geschwindigkeit der Strahlen den aus der vollen Entladungsspannung errechneten Wert ein, während schon seit längerer Zeit bekannt ist, daß ein kleinerer Wert — nach T. Retschinsky nur 0,67 E — als beschleunigende Spannung anzunehmen ist. Da die Streuung der vierten Potenz der Geschwindigkeit, somit dem Quadrat des Entladungspotentials umgekehrt proportional ist, mußte schon aus diesem Grunde der von G. P. Thomson berechnete Wert um das Doppelte zu klein ausfallen.

Freiburg i. Br., Mathemat.-Physikal. Institut.

Zur Theorie der optisch aktiven isotropen Medien.

Von **V. Bursian** und Frau **A. Timorew** in Leningrad.

(Eingegangen am 30. Juni 1926.)

Es wird gezeigt, daß die von M. Born auf Grund eines sehr allgemein gefaßten Molekülmodells elektronentheoretisch behandelte Theorie der natürlichen optischen Aktivität isotroper Körper einer Ergänzung bedarf. Bei der Aufstellung der makroskopischen Maxwellschen Gleichungen der Lichtfortpflanzung hat man nämlich außer der von Born berechneten periodischen elektrischen Polarisation noch ein mittleres periodisches magnetisches Moment zu berücksichtigen, welches von derselben Größenordnung wie das rotatorische Zusatzglied der elektrischen Polarisation ist. Dadurch wird einerseits das Schlußresultat für den Drehungswinkel der Polarisationsebene numerisch abgeändert, andererseits aber modellmäßig der von W. Voigt aufgestellten Forderung genügt, daß die Maxwellschen Gleichungen mit dem Energieprinzip nicht in Widerspruch treten.

§ 1. Bei der theoretischen Behandlung der natürlichen Aktivität ist man gezwungen, die Beziehung zwischen der elektrischen Polarisation $\mathfrak{P}$ und der auf das Molekül wirkenden Feldstärke $\mathfrak{R}$ entweder mehr oder weniger phänomenologisch [H. A. Lorentz[1]), W. Voigt[2]), G. H. Livens[3])] oder modellmäßig [P. Drude[4]), M. Born[5])] durch ein rotatorisches Zusatzglied von der Gestalt

$$b \operatorname{rot} \mathfrak{R} \quad \text{oder} \quad b \operatorname{rot} \mathfrak{P}$$

zu ergänzen. Nun hat aber schon Voigt (l. c.) darauf hingewiesen, daß eine solche Ergänzung im allgemeinen zu einem Widerspruch mit dem Energieprinzip führt, wenn nicht gleichzeitig an den Maxwellschen Gleichungen eine zweite Ergänzung angebracht wird. Diese zweite Ergänzung bleibt bei Voigt rein phänomenologisch; auch Livens, welcher das Lorentzsche Zusatzfeld $\left(\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right)$ berücksichtigt, führt sie nachträglich durch Verdoppelung des erhaltenen Resultats ein[6]). In der Drudeschen Theorie wird an der Hand eines sehr speziellen Modells

---

[1]) Versuch einer Theorie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895.

[2]) Wied. Ann. **56**, 307, 1899.

[3]) Phil. Mag. (6) **25**, 817, 1913 (I); **26**, 535, 1913 (II); **27**, 468 (III); 994 (IV), 1914.

[4]) Lehrbuch der Optik; Wiedemanns Handb. d. Phys., **6**, 1339, (2. Aufl.).

[5]) Phys. ZS. **16**, 251, 1915 (I); Ann. d. Phys. (4) **55**, 177, 1918 (II).

[6]) l. c. (IV), Nachtrag.

der magnetische Charakter dieser Ergänzung festgestellt; das Modell von Drude ist aber sehr gekünstelt, und die Nichtberücksichtigung der Wechselwirkung der Moleküle verleiht bekanntlich den Resultaten der Drudeschen Dispersionstheorie eine nur auf geringe Dichten (Gase) beschränkte Gültigkeit. Dagegen hat Born in den eingangs zitierten Arbeiten ein sehr allgemeines Molekülmodell ausführlich und erschöpfend behandelt, und seine Resultate gestatten es, im Rahmen der Lorentzschen Elektronentheorie der materiellen Körper einen konsequenten Übergang zu den makroskopischen Gleichungen der Lichtfortpflanzung zu machen. Hierbei wollen wir aber zeigen, daß bei der Aufstellung dieser Gleichungen außer der von Born berechneten elektrischen Polarisation noch ein aus seinem Molekülmodell unmittelbar zu berechnendes magnetisches Moment zu berücksichtigen ist. Es stellt sich ferner heraus, daß bei einer richtigen Behandlung der Lorentz-Korrektion für die Wechselwirkung der Moleküle, auf welche Gans[1]) aufmerksam macht, die so erhaltenen Gleichungen dem Energieprinzip ohne weiteres genügen, so daß die Notwendigkeit einer phänomenologischen Ergänzung der Maxwellschen Gleichungen wegfällt. Der theoretisch konsequent berechnete Wert des Drehungsvermögens beträgt das Doppelte von dem, was von Gans angegeben wird.

§ 2. Das Bornsche Molekülmodell und die elektrische Polarisation. Born betrachtet das Molekül als ein gekoppeltes System von s geladenen Teilchen mit den Ladungen ε_k, welche um ihre Ruhelagen $(X_k Y_k Z_k)$ Schwingungen mit kleiner Amplitude ausführen können. Die Betrachtung der freien Schwingungen führt zur Aufstellung einer Säkulargleichung, aus welcher die $3s$ Eigenfrequenzen ω_j zu bestimmen sind. Die Komponenten der Amplituden der Teilchen bei der Eigenschwingung ω_j werden normiert, und die Verrückungen bei einer Eigenschwingung sind:

$$u_{kj}^0 = \alpha_{kj} e^{-i\omega_j t}, \quad v_{kj}^0 = \beta_{kj} e^{-i\omega_j t}, \quad w_{kj}^0 = \gamma_{kj} e^{-i\omega_j t}.$$

Für das Kraftfeld, welches auf die schwingenden Teilchen beim Durchgang einer ebenen Lichtwelle wirkt, wird der Ansatz gemacht:

$$\Re\, e^{-i\omega t + \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})} = \Re\, e^{-i\omega t}\left(1 + \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})\right).$$

$\mathfrak{n}$ ist der Einheitsvektor der Fortpflanzungsrichtung der Welle, seine Komponenten in bezug auf ein mit dem Molekül fest verbundenes Koordi-

[1]) R. Gans, ZS. f. Phys. **27**, 164, 1924.

natensystem sind $A'_1 A'_2 A'_3$; die Komponenten der Kraft $\mathfrak{K}$, bezogen auf dasselbe System, sind $\mathfrak{K}'_1 \mathfrak{K}'_2 \mathfrak{K}'_3$. Die Verrückungen bei der erzwungenen Schwingung sind

$$u'_k = \xi'_k e^{-i\omega t}, \quad v'_k = \eta'_k e^{-i\omega t}, \quad w'_k = \zeta'_k e^{-i\omega t}, \tag{1}$$

wobei die Amplitudenkomponenten durch folgende Ausdrücke gegeben sind [1]):

$$\left.\begin{aligned} \xi'_k &= \sum_{j=1}^{3s} \frac{\alpha_{kj}}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{\mu=1}^{3} \mathfrak{K}'_\mu \left(l^j_\mu + \sum_{m=1}^{3} l^j_{\mu m} A'_m\right), \\ \eta'_k &= \sum_{j=1}^{3s} \frac{\beta_{kj}}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{\mu=1}^{3} \mathfrak{K}'_\mu \left(l^j_\mu + \sum_{m=1}^{3} l^j_{\mu m} A'_m\right), \\ \zeta'_k &= \sum_{j=1}^{3s} \frac{\gamma_{kj}}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{\mu=1}^{3} \mathfrak{K}'_\mu \left(l^j_\mu + \sum_{m=1}^{3} l^j_{\mu m} A'_m\right). \end{aligned}\right\} \tag{1'}$$

Die neu eingeführten Größen l^j_μ und $l^j_{\mu m}$ haben folgende Bedeutung:

$$l^j_1 = \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k \alpha_{kj}, \quad l^j_2 = \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k \beta_{kj}, \quad l^j_3 = \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k \gamma_{kj},$$

$$l^j_{11} = \frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k \alpha_{kj} X_k, \quad l^j_{12} = \frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k \alpha_{kj} Y_k,$$

$$l^j_{21} = \frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k \beta_{kj} X_k \quad \text{usw.}$$

Bei einer bestimmten Lage des mit dem Molekül fest verbundenen Koordinatensystems in bezug auf die raumfesten Vektoren $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{n}$ ist die Amplitude des von der Kraft $\mathfrak{K}$ erregten elektrischen Moments gegeben durch

$$\mathfrak{P}'_x = \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k \xi'_k \quad \text{usw.}$$

Die Mittelwertsbildung für alle als gleich wahrscheinlich angesehenen Lagen des Moleküls und darauf folgende Multiplikation mit der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit N liefern den Ausdruck:

$$\mathfrak{P} = \alpha \mathfrak{K} + i \varrho [\mathfrak{n} \mathfrak{K}], \tag{2}$$

wo

$$\alpha = \frac{N}{3} \sum_{j=1}^{3s} \frac{(\mathfrak{Q}^j)^2}{\omega_j^2 - \omega^2}, \tag{3}$$

$$\varrho = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sum_{j=1}^{3s} \frac{(\mathfrak{Q}^j \mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \tag{4}$$

[1]) In den Bezeichnungen schließen wir uns der an erster Stelle zitierten Arbeit von Born an (Born, l. c. I).

bedeuten, und $\mathfrak{L}^j$ und $\mathfrak{M}^j$ zwei mit dem Molekül fest verbundene Vektoren sind, welche durch die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{L}^j_1 &= l^j_1, \quad \mathfrak{L}^j_2 = l^j_2, \quad \mathfrak{L}^j_3 = l^j_3, \\ \mathfrak{M}^j_1 &= \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k (Y_k \gamma_{kj} - Z_k \beta_{kj}), \\ \mathfrak{M}^j_2 &= \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k (Z_k \alpha_{kj} - X_k \gamma_{kj}), \\ \mathfrak{M}^j_3 &= \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k (X_k \beta_{kj} - Y_k \alpha_{kj}) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

definiert werden.

§ 3. **Das mittlere magnetische Moment.** Zur Berechnung des gleichzeitig mit dem elektrischen auftretenden magnetischen Moments berufen wir uns auf die Arbeit von Fokker[1]), welcher im Anschluß an die Ausführungen von Born[2]) auf Grund der speziellen Relativitätstheorie für ein bewegtes Medium die Lorentzschen Mittelwerte des Konvektionsstromes und der Ladungsdichte ganz allgemein berechnet. Er betrachtet die Bewegung der Ladungsträger im Molekül als eine raumzeitliche Variation der Weltlinie des Molekülmittelpunktes, wobei ein Variationsparameter eingeführt und nach Potenzen desselben entwickelt wird. Für den Spezialfall eines ruhenden Mediums mit Molekülen, deren Ladungssumme verschwindet, laufen seine Resultate darauf hinaus, daß die erste und ein Teil der zweiten Variation des Konvektionsstromes $\varrho\,\mathfrak{v}$ zusammen die zeitliche Ableitung der elektrischen Polarisation

$$\dot{\mathfrak{P}} = N \sum_k \varepsilon_k \dot{\mathfrak{r}}_k \tag{6}$$

liefern, während die übrigbleibenden Teile der zweiten Variation zu einem Vektor

$$\operatorname{rot} \mathfrak{M} \tag{7}$$

zusammengefaßt werden können, wo

$$\mathfrak{M} = \frac{N}{2c} \sum_k \varepsilon_k [\mathfrak{r}_k \dot{\mathfrak{r}}_k] \tag{8}$$

ist. Die mittlere Ladungsdichte ist $-\operatorname{div} \mathfrak{P}$. In der gewöhnlichen Behandlungsweise der Elektronentheorie erhält man dieselben Beziehungen[3]), ist aber gezwungen, die polarisierten Teilchen mit $\sum_k \varepsilon_k = 0$, $\sum_k \varepsilon_k \mathfrak{r}_k \neq 0$

[1]) A. D. Fokker, Phil. Mag. (6) **39**, 404, 1920.
[2]) Minkowski-Born, Math. Ann. **68**, 526, 1910.
[3]) Zum Beispiel M. Abraham, Theorie der Elektrizität, Bd. II.

und die magnetischen Teilchen mit $\sum \varepsilon_k = 0$, $\sum \varepsilon_k \mathfrak{r}_k = 0$, $\sum_k \varepsilon_k [\mathfrak{r}_k \dot{\mathfrak{r}}_k] \neq 0$ getrennt zu behandeln; übrigens kann man auch von der Voraussetzung ausgehen, daß zwar $\sum_k \varepsilon_k \mathfrak{r}_k \neq 0$ ist, aber im Mittel über Zeiten, welche dem betrachteten Vorgange gegenüber physikalisch unendlich klein sind, verschwindet. Die Voraussetzung, daß $\sum_k \varepsilon_k \mathfrak{r}_k = 0$ oder $\overline{\sum_k \varepsilon_k \mathfrak{r}_k} = 0$ ist, ist notwendig, damit das „magnetische Moment" des Moleküls

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \sum_k \varepsilon_k [\mathfrak{r}_k \dot{\mathfrak{r}}_k] \tag{9}$$

von der Wahl des Koordinatenanfangspunktes unabhängig wird. Die Betrachtungen von Fokker sind, wie es uns scheint, von dieser Beschränkung frei, und wir wollen, trotzdem beide Voraussetzungen über $\sum_k \varepsilon_k \mathfrak{r}_k$ sicher nicht erfüllt sind, den Ausdruck (9) zum Ausgangspunkt für die Berechnung des von der Lichtwelle induzierten mittleren magnetischen Moments der Volumeneinheit nehmen, insbesondere, da nach der Mittelung über die isotrop angenommene Lagenverteilung der Moleküle das Schlußresultat von der Wahl des mit dem Molekül verbundenen Koordinatensystems unabhängig wird. Die Formeln (6), (8) beziehen sich nämlich auf den Fall, daß pro Volumeneinheit N gleichartige Moleküle vorhanden sind. In unserem Falle sind die Moleküle in ihrer Lage bezüglich der Lichtwelle verschieden; wir haben also in (8) den Richtungsmittelwert von $\mathfrak{m}$ einzuführen.

In der hier durchweg gebrauchten Näherung können wir für $\mathfrak{r}_k$ den Radiusvektor der Ruhelagen der Teilchen setzen; die Geschwindigkeitskomponenten sind nach (1)

$$\dot{u}_k = -i\omega \xi_k e^{-i\omega t}, \quad \dot{v}_k = -i\omega \eta_k e^{-i\omega t}, \quad \dot{w}_k = -i\omega \zeta_k e^{-i\omega t}.$$

Daher sind die Amplituden der auf das mit dem Molekül verbundenen Koordinatensystem bezogenen Komponenten des Vektors $\mathfrak{m}$:

$$\mathfrak{m}_1' = -\frac{i\omega}{2c} \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k (Y_k \zeta_k - Z_k \eta_k) \quad \text{usw.}$$

Setzen wir hier die Ausdrücke für $\xi_k \eta_k \zeta_k$ aus (1') ein, so erhalten wir

$$\mathfrak{m}_1' = -\frac{i\omega}{2c} \sum_{j=1}^{3s} \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{\mu=1}^{3} \mathfrak{K}_\mu' \left(l_\mu^j + \sum_{m=1}^{3} l_{\mu m}^j A_m' \right) \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k (Y_k \gamma_{kj} - Z_k \beta_{kj})$$

usw.

Die Summe über k ist nichts anderes als $\mathfrak{M}_1^j$; ferner können wir sofort sehen, daß die mit A_m' behafteten Glieder fortgelassen werden müssen, weil sie in den Koordinaten quadratisch sind, und solche Glieder von Anfang an schon vernachlässigt worden sind. Wir haben also einen Vektor

$$\mathfrak{m} = -\frac{i\omega}{2c}\sum_{j=1}^{3s}\frac{\mathfrak{M}^j}{\omega_j^2-\omega^2}\sum_{\mu=1}^{3}\mathfrak{R}_\mu' l_\mu^j \tag{10}$$

zu mitteln, was genau nach den Vorschriften der Bornschen Arbeit (l. c. I) geschehen kann und ohne weiteres zum Resultat führt:

$$\bar{\mathfrak{m}} = -\frac{i\omega}{2c}\cdot\frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3s}\frac{(\mathfrak{Q}^j\,.\,\mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2-\omega^2}\cdot\mathfrak{R},$$

$$\bar{\mathfrak{M}} = -\frac{i\omega}{2c}\frac{N}{3}\sum_{j=1}^{3s}\frac{(\mathfrak{Q}^j\,.\,\mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2-\omega^2}\cdot\mathfrak{R}\,^1). \tag{11}$$

Der Koeffizient von $\mathfrak{R}$ in (11) läßt sich durch die in (4) eingeführte Größe ϱ ausdrücken. Wir bezeichnen mit μ den Brechungsindex:

$$\mu = \frac{2\pi c}{\lambda\omega}, \tag{12}$$

dann ist

$$-\frac{i\omega}{2c}\frac{N}{3}\sum_{j=1}^{3s}\frac{(\mathfrak{Q}^j\mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2-\omega^2} = -i\frac{\varrho}{\mu}. \tag{13}$$

$$\mathfrak{M} = -i\frac{\varrho}{\mu}\mathfrak{R}. \tag{14}$$

§ 4. Die Maxwellschen Gleichungen. Nach H. A. Lorentz hat man für die makroskopischen Gleichungen der Lichtfortpflanzung anzusetzen:

$$\left.\begin{aligned}
&(\alpha)\quad \operatorname{rot}\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} + \frac{4\pi}{c}\dot{\mathfrak{P}} + 4\pi\operatorname{rot}\mathfrak{M},\\
&(\beta)\quad \operatorname{rot}\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}},\\
&(\gamma)\quad \operatorname{div}(\mathfrak{E}+4\pi\mathfrak{P}) = 0,\\
&(\delta)\quad \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

[1]) Man überzeugt sich leicht, daß, obgleich die Vektoren $\mathfrak{M}^j$ von der Wahl des Koordinatenanfangspunktes abhängen, die skalaren Produkte $(\mathfrak{Q}^j\,.\,\mathfrak{M}^j)$ von dieser Wahl unabhängig sind.

Indem man sich auf ebene Wellen vom Typus

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 e^{-i\omega t + \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})}$$

beschränkt, hat man

$$\operatorname{rot}\mathfrak{A} = \frac{2\pi i}{\lambda}[\mathfrak{n}\mathfrak{A}], \quad \operatorname{div}\mathfrak{A} = \frac{2\pi i}{\lambda}(\mathfrak{n}.\mathfrak{A}), \quad \dot{\mathfrak{A}} = -i\omega\mathfrak{A}.$$

Macht man von diesen Rechenregeln Gebrauch und berücksichtigt (12), so erhält man

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha) \quad \mu[\mathfrak{n}\mathfrak{B}] = -(\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}) + 4\pi\mu[\mathfrak{n}\mathfrak{M}], \\ &(\beta) \quad \mu[\mathfrak{n}\mathfrak{E}] = \mathfrak{B}, \\ &(\gamma) \quad (\mathfrak{n}.(\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P})) = 0, \\ &(\delta) \quad (\mathfrak{n}.\mathfrak{B}) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Durch $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ kommt noch der Vektor $\mathfrak{R}$ in diese Gleichungen hinein. Wir wollen, wie es Born in seiner zweiten Arbeit (l. c. II) tut, nach H. A. Lorentz setzen:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}. \tag{17}$$

Nun beachten wir mit Gans[1]), daß das Korrektionsglied $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ seiner Entstehung nach ein elektrostatisches Feld im Mittelpunkt einer im polarisierten Medium gedachten Hohlkugel ist; das Glied mit $[\mathfrak{n}\mathfrak{R}]$ in (2) ist aber ein verkapptes rot $\mathfrak{R}$; daher hat man

$$\operatorname{rot}\mathfrak{R} = \operatorname{rot}\mathfrak{E}, \tag{18}$$

und dementsprechend in (2)

$$[\mathfrak{n}\mathfrak{R}] = [\mathfrak{n}\mathfrak{E}] \tag{19}$$

zu setzen. Allerdings müßte noch eine zweite Korrektion zu $\mathfrak{E}$ in (17) hinzukommen, welche von dem periodisch wechselnden magnetischen Moment herrührt und ein auf das Molekül wirkendes Zusatzfeld $\mathfrak{E}''$ hervorruft, dessen rot proportional $\dot{\mathfrak{M}}$ ist; da aber der Ausdruck (18) bzw. (19) in (2) mit der kleinen Größe ϱ multipliziert ist, $\dot{\mathfrak{M}}$ aber selbst den Faktor ϱ enthält, so wird diese Korrektion von zweiter Ordnung in ϱ und muß deshalb weggelassen werden. Wir erhalten also

$$\mathfrak{P} = \alpha\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\alpha\mathfrak{P} + i\varrho[\mathfrak{n}\mathfrak{E}], \tag{20}$$

[1]) l. c.

woraus unmittelbar folgt:

$$\mathfrak{P} = \frac{\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}\,\mathfrak{E} + \frac{i\varrho}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}]. \tag{21}$$

Dies in (17) eingesetzt, gibt:

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}\,\mathfrak{E} + \frac{\frac{4\pi}{3}\,i\varrho}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}],$$

und daraus nach (14) mit Vernachlässigung von ϱ^2:

$$\mathfrak{M} = -\frac{i\varrho}{\mu\left(1 - \frac{4\pi}{3}\alpha\right)}\,\mathfrak{E}. \tag{22}$$

Indem wir (21) jetzt in $(16\,(\gamma))$ einsetzen, erhalten wir

$$(\mathfrak{n}\,(\mathfrak{E} + 4\pi\,\mathfrak{P})) = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}\,(\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}) = 0,$$

woraus

$$(\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}) = 0 \quad \text{und} \quad (\mathfrak{n}\,\mathfrak{P}) = 0 \tag{23}$$

folgt. Die Gleichungen $(16\,(\alpha), (\beta))$ geben mit (21) und (22)

$$\mu\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{B}] = -\frac{1 + \frac{8\pi}{3}\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}\,\mathfrak{E} - i\,\frac{8\pi\varrho}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}\,\alpha\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}],$$

$$\mu\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}] = \mathfrak{B},$$

aus welchen man mit Benutzung von (23) $\mathfrak{B}$ eliminieren kann, und nach Einführung der Abkürzungen

$$f = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha}, \tag{24}$$

$$g = \frac{8\pi\varrho}{1 - \frac{4\pi}{3}\alpha} \tag{25}$$

die homogene Vektorgleichung:

$$(f - \mu^2)\,\mathfrak{E} + i\,g\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}] = 0$$

erhält. Daraus folgert man in gewohnter Weise auf zwei mögliche Schwingungsformen:

$$\mathfrak{E}_y^{(1)} = -i\,\mathfrak{E}_x^{(1)} \quad \text{und} \quad \mathfrak{E}_y^{(2)} = i\,\mathfrak{E}_x^{(2)} \tag{26}$$

mit

$$\mu_1^2 = f - g \quad \text{und} \quad \mu_2^2 = f + g. \tag{27}$$

Wegen der Kleinheit von g können wir setzen:

$$\mu_1 = \sqrt{f} - \frac{g}{2\sqrt{f}}, \qquad \mu_2 = \sqrt{f} + \frac{g}{2\sqrt{f}}$$

und erhalten:

$$\frac{\mu_1 + \mu_2}{2} = \mu_0 = \sqrt{f}, \tag{28}$$

$$\mu_2 - \mu_1 = \frac{g}{\sqrt{f}} = \frac{g}{\mu_0}. \tag{29}$$

Da die Gleichungen (26) bekanntlich zwei entgegengesetzt rotierenden zirkularpolarisierten Wellen entsprechen, so erhalten wir für den Drehungswinkel einer geradlinig polarisierten Welle pro Längeneinheit (Rechtsdrehung dem Strahle entgegengesehen)

$$\Theta = (\mu_2 - \mu_1)\frac{\omega}{2c} = \frac{g\,\omega}{2c\,\mu_0}. \tag{30}$$

Aus (28), (24) und (3) erhalten wir den Lorentz-Lorenzschen Refraktionsausdruck:

$$\frac{\mu_0^2 - 1}{\mu_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\alpha = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{3}\sum_{j=1}^{3s}\frac{(\mathfrak{P}^j)^2}{\omega_j^2 - \omega^2}, \tag{31}$$

und aus (30), (25), (4):

$$\frac{c\,\Theta}{\omega} = \frac{1}{2}\,\frac{8\pi\varrho}{\left(1 - \frac{4\pi}{3}\alpha\right)\mu_0}.$$

Indem man noch in (13) μ_0 für μ setzt, und $1 - \frac{4\pi}{3}\alpha$ aus (31) ausrechnet, erhält man

$$\frac{c^2\,\Theta}{\omega^2}\,\frac{3}{\mu_0^2 + 2} = 2\pi\,\frac{N}{3}\sum_{j=1}^{3s}\frac{(\mathfrak{P}^j\,\mathfrak{M}^j)}{\omega_j^2 - \omega^2}. \tag{32}$$

Es ist Θ genau doppelt so groß, wie bei Gans [l. c. (26)] angegeben ist, was auch ohne weiteres klar wird, wenn man bedenkt, daß durch Hinzufügung des Gliedes $4\pi\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{M}$ der Drehungsparameter g verdoppelt wird.

§ 5. Der Energiesatz. Wir wollen zum Schluß noch zeigen, daß die in (21) und (22) berechnete Verknüpfung von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ mit $\mathfrak{E}$

wirklich mit dem Energiesatze verträglich ist. Dazu wollen wir auf die Differentialsymbole zurückgehen. Es verwandelt sich $[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}]$ in (21) in

$$\frac{\lambda}{2\pi i}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = \frac{c}{i\omega\mu}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E}$$

und, da ja $\mathfrak{M}$ mit der Geschwindigkeit der Ladungsträger zusammenhängt, das $\mathfrak{E}$ in (22) in

$$-\frac{1}{i\omega}\dot{\mathfrak{E}}.$$

Setzt man dieses in (21) und (22) ein, so erhält man, mit neuen Abkürzungen:

$$\mathfrak{P} = \alpha'\,\mathfrak{E} + \beta'\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E},$$

$$\mathfrak{M} = \frac{\beta'}{c}\,\dot{\mathfrak{E}}.$$

Indem wir noch in die Maxwellschen Gleichungen (15) die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$, durch

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{B} - 4\pi\,\mathfrak{M}$$

definiert, einführen, erhalten wir aus (15 (α), (β)):

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha)\quad c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} = (1 + 4\pi\alpha')\,\dot{\mathfrak{E}} + 4\pi\beta'\,\mathrm{rot}\,\dot{\mathfrak{E}},\\ &(\beta)\quad c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{H}} - 4\pi\frac{\beta'}{c}\,\ddot{\mathfrak{E}}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Das zweite Glied rechts in 33 (β) ist im Wesentlichen die von Voigt phänomenologisch geforderte zweite Ergänzung, auf welche wir in § 1 hingewiesen haben, und man überzeugt sich leicht, daß mit Vernachlässigung von β'^2 diese Gleichungen auf

$$-\frac{c}{4\pi}\,\mathrm{div}\,[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}] = -\,\mathrm{div}\,\mathfrak{S} = \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{(1 + 4\pi\alpha')}{8\pi}\,\mathfrak{E}^2 + \frac{1}{8\pi}\,\mathfrak{H}^2 + \frac{\beta'}{c}\,(\dot{\mathfrak{E}}\,\mathfrak{H} - \dot{\mathfrak{H}}\,\mathfrak{E})\right\}$$

führen, und daß bei willkürlichem β' in (34 (α)) für das Zustandekommen dieses Resultats wesentlich ist, daß in (34 (β)) gerade β'/c auftritt[1]).

Herrn Prof. M. Born, mit welchem der eine von uns vor der Niederschrift der Arbeit Gelegenheit hatte, den Gegenstand durchzusprechen, möchten wir für einige wertvolle Hinweise unseren Dank aussprechen.

Leningrad, Universität. — Göttingen.

[1]) Berücksichtigt man die Bemerkung von Gans nicht, so kann man auch bei Einführung des magnetischen Moments in der hier ausgeführten Annäherung keine Übereinstimmung mit dem Energieprinzip erhalten.

Zur Theorie der molekularen Lichtzerstreuung an Flüssigkeitsoberflächen.

Von A. Andronow und M. Leontowicz in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1926.)

Es wurde eine verhältnismäßig einfache Berechnungsmethode der diffusen Lichtreflexion an schwach rauhen Oberflächen angegeben. Die Resultate wurden angewandt auf den Fall der Lichtzerstreuung, welche an einer Flüssigkeitsoberfläche vermöge der unregelmäßigen Wärmebewegung auftritt. Sodann wurde ein Vergleich zwischen den theoretischen Resultaten und den Beobachtungsdaten von Raman und Ramdas ausgeführt.

Vor mehreren Jahren hat Mandelstam[1]) die diffuse Reflexion, welche an einer Flüssigkeitsoberfläche vermöge der unregelmäßigen Wärmebewegung auftritt, theoretisch behandelt und die Erscheinung an der Grenzfläche von Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff qualitativ beobachtet.

Was den optischen Teil betrifft, so beschränkte sich die Behandlung auf den Fall, daß die Beobachtungsrichtung in der Einfallsebene selbst bzw. nahezu in dieser Ebene liegt. Hier konnten die Resultate von Lord Rayleigh, der die diffuse Reflexion an einer eindimensionalen, d. h. strichartig deformierten Grenzfläche zwischen zwei durchsichtigen Medien berechnet hat, verwendet werden.

Der Fall eines vollkommen reflektierenden Mediums ist hierin als Spezialfall enthalten, wie Lord Rayleigh selbst dargetan hat. Man hat nur in den Endformeln den Brechungsexponenten n gleich ∞ zu setzen. In der eingangs erwähnten Arbeit ist bereits darauf hingewiesen worden, daß der allgemeine Fall eines beliebigen Azimuts sich ähnlich behandeln läßt. Es hat dann R. Gans[2]) das Problem für Quecksilber wieder aufgenommen; indem er den statistischen Teil aus der oben zitierten Arbeit übernimmt, verallgemeinert er den optischen Teil auf den Fall eines beliebigen Azimuts. Seine Berechnungsart der diffusen Reflexion ist verschieden von der verallgemeinerten Rayleighschen.

Die Endresultate von Gans, soweit sie sich auf die Einfallsebene beziehen, stimmen, abgesehen von einer etwas verschiedenen Schreibweise, mit denen von Mandelstam überein.

---

[1]) L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **41**, 609, 1913.

[2]) R. Gans, ebenda **74**, 231, 1924.

Im Jahre 1925 ist in einer Reihe von Arbeiten von Raman und Ramdas[1]) die diffuse Reflexion experimentell, und zwar quantitativ untersucht worden, wobei sowohl die Intensität des zerstreuten Lichtes als auch der Polarisationszustand gemessen worden ist. Damit wurde die Möglichkeit gegeben, die theoretischen Resultate mit den experimentellen zu vergleichen.

Soweit es sich um die Beobachtungen in der Einfallsebene handelt, reichen dazu die von Mandelstam angegebenen Formeln vollständig aus, und zwar für alle (nicht absorbierenden) Medien. Für beliebige Azimute und vollständig reflektierte Medien (Quecksilber) liegen die Formeln von Gans vor.

Um einen möglichst weitgehenden Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen, mußte noch der Fall eines beliebigen Azimuts für Medien mit beliebigen Brechungsexponenten erledigt werden Herr Prof. Mandelstam schlug uns vor, die entsprechenden Rechnungen auf dem in seiner oben zitierten Arbeit angedeuteten Wege durchzuführen[2]). Nachdem die Rechnung fertig war, erschien eine weitere Arbeit von R. Gans[3]), in der der oben genannte Fall berechnet worden ist.

Die von ihm abgeleiteten Formeln stimmen, von der Schreibweise abgesehen, mit den unseren überein. Ein Vergleich mit den experimentellen Resultaten wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Was nun die Rechnungsart betrifft, so scheint es, daß der von uns eingeschlagene Weg wesentlich einfacher zum Ziele führt, als der von Gans benutzte.

Wir halten es daher für zweckmäßig, im ersten Teile dieser Arbeit die entsprechenden Rechnungen kurz mitzuteilen. Im zweiten Teile werden wir die Theorie mit den experimentellen Daten von Raman und Ramdas vergleichen.

Es sei aber gleich hier bemerkt, daß ein Teil der Angaben von Raman und Ramdas, namentlich diejenigen, welche sich auf die Winkel und auf die Wellenlängen beziehen, nicht immer genau genug sind[4]). Der Vergleich konnte deswegen, hauptsächlich was die Deutung der

---

[1]) C. Raman and L. Ramdas, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 561; **109**, 150, 272, 1925.

[2]) Wie man aus dem Folgenden ersehen kann, führt dieser Weg auch wirklich zur Lösung des allgemeinen Problems. Die Bemerkung des Herrn Gans: „Jedoch gelang es ihm nicht, das Problem vollständig zu behandeln", erscheint demnach unzutreffend.

[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. **79**, 204, 1926.

[4]) Vgl. z. B. folgende Angaben von Raman und Ramdas: „nearly to the critical angle", „in the green part of the solar spectrum".

Raman und Ramdasschen Diagramme betrifft, nicht ganz frei von einer gewissen Willkür bleiben. Immerhin scheinen uns die Resultate des Vergleiches auch mit dieser Einschränkung beachtenswert zu sein, und zwar sowohl diejenigen, welche sich auf die absolute Intensität, als auch diejenigen, welche sich auf den Polarisationszustand beziehen.

I. Die Lichtzerstreuung an einer rauhen Trennungsfläche zweier durchsichtiger Medien.

§ 1. Lord Rayleigh[1]) hat die Beugung einer ebenen Welle, welche auf eine rauhe Grenzfläche zweier durchsichtiger Medien fällt, untersucht. Lord Rayleigh behandelt den eindimensionalen Fall. Bezeichnet man mit ζ die Erhebung eines Punktes der Grenzfläche über die Ebene $z = 0$, so soll

$$\zeta = \sum_{\varrho=-\infty}^{+\infty} \zeta_\varrho \, e^{i\varrho p x}$$

$\left(p = \frac{2\pi}{a}\right.$, wo a die Grundperiode der Entwicklung ist$\left.\right)$ sein. Die Koeffizienten $|\zeta_\varrho|$ werden klein gegen die Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes angenommen, so daß die Größen der Ordnung $\left(\frac{|\zeta_\varrho|}{\lambda}\right)^2$ bei der Lösung vernachlässigt werden können.

In diesem Falle gilt das Superpositionsprinzip, und die Aufgabe reduziert sich auf die Frage nach der Beugung eines unendlich ausgedehnten sinusförmigen Gitters $\zeta = \zeta_\varrho \, e^{ip\varrho x}$.

In der vorliegenden Mitteilung werden wir die Lösung desselben Problems mit derselben Annäherung für den Fall einer zweidimensionalen „Rauhigkeit“ von der Form

$$\zeta = \sum_{\varrho,\,\sigma=-\infty}^{+\infty} \zeta_{\varrho\sigma} \, e^{ip(\varrho x + \sigma y)}$$

durchführen. Auch hier genügt es, wegen des Superpositionsprinzips, die Lösung für den Fall $\zeta = \zeta_{\varrho\sigma} \, e^{ip(\varrho x + \sigma y)}$ zu kennen. Um uns kurz ausdrücken zu können, sprechen wir im folgenden, falls die Oberfläche die Gestalt $\zeta = \zeta_{\varrho\sigma} \, e^{ip(\varrho x + \sigma y)}$ hat, von einem sinusförmigen zweidimensionalen Gitter. Wir wollen aber, bevor wir zu dieser Berechnung übergehen, noch die folgenden Bemerkungen vorausschicken, die den Zusammenhang zwischen der Beugung an einem unendlichen sinusförmigen zweidimensionalen Gitter und der uns interessierenden Zerstreuung an einem be-

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **79**, 409, 1907.

grenzten Oberflächenstück der Trennungsfläche zwischen zwei Medien herstellen.

Wenn nun auf ein solches unendliches, zweidimensionales, sinusförmiges Gitter mit dem Index $\varrho\sigma$ eine ebene Welle einfällt, so gibt dies Gitter, wie weiter untersucht wird, im oberen Medium einen einzigen [1]) gebeugten Strahl (eine ebene Welle), dessen Richtung durch die Gleichung (17) gegeben ist. Hier ist $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, Θ_0 der Einfallswinkel, Θ der Polarwinkel, φ das Azimut von der x-Achse aus gezählt.

Ein ähnliches Gitter endlicher Größe, unter denselben Bedingungen, gibt ein Strahlenbündel, d. h. es beugt das Licht nach vielen Richtungen. Aber wenn das Gitter groß genug ist, so ist dies Bündel sehr schmal; dann kann man annehmen, daß die ganze abgebeugte Energie $W_{\varrho\sigma}$ in einen sehr kleinen körperlichen Winkel $d\omega$ fällt, dessen Achsenrichtung φ, Θ durch dieselben Gleichungen (17) bestimmt wird.

Man betrachte nun ein beliebiges endliches, deformiertes Gebiet von genügend großer Fläche S, auf die eine ebene Welle einfällt. Wir können die Deformation als Superposition sinusförmiger Gitter auffassen, von denen jedes sein eigenes schmales Bündel gebeugten Lichtes gibt.

Wir wollen die Energie berechnen, die von dieser Fläche S in den körperlichen Winkel $d\Omega$ (in der Richtung φ, Θ) abgebeugt wird. Den Winkel $d\Omega$ wählen wir so groß, daß er praktisch eine große Zahl von Strahlenbündeln, von denen jedes einem sinusförmigen Gitter entspricht, enthält; andererseits soll angenommen werden, daß alle in $d\Omega$ fallenden Bündel noch merklich ein und dieselbe Energie haben. Bei genügend großem S ist eine solche Wahl in vielen Fällen und sicher in unserem Falle möglich. Es ist zu bemerken, daß der obenerwähnte Winkel $d\omega$ klein gegen den auf diese Art gewählten Winkel $d\Omega$ ist.

Wir bekommen alsdann für die Energie dW im körperlichen Winkel $d\Omega$

$$dW = I\,d\Omega = W_{\varrho\sigma}\,\Delta\varrho\,\Delta\sigma, \tag{1}$$

wo $\Delta\varrho\,\Delta\sigma$ die Zahl der Bündel in $d\Omega$ ist. Es handelt sich eigentlich um zeitliche Mittelwerte der Energie. Die einzelnen Bündel sind untereinander als inkohärent zu betrachten.

Setzt man voraus, daß das Feld an der Oberfläche eines endlichen Gitters mit dem Felde an der Oberfläche eines ähnlichen aber unend-

[1]) Es sei bemerkt, daß dem einzelnen Gliede der Entwicklung $\zeta_{\varrho\sigma} e^{ip(\varrho x + \sigma y)}$ keine physikalische Bedeutung zukommt; erst die Summe zweier konjugierter Glieder repräsentiert ein wirkliches Gitter. Mathematisch ist aber eine solche Zerlegung selbstverständlich zulässig und empfiehlt sich ihrer Einfachheit halber.

lichen Gitters identisch ist[1]), so sieht man leicht ein, daß die gesamte Energie, die von einem endlichen Gitter nach allen Richtungen abgebeugt wird, derjenigen Energie gleich ist, welche von dem, der Fläche S entsprechenden, Teil der ebenen Welle in der Richtung Θ, φ, die beim unendlichen Beugungsgitter entsteht, fortgeführt wird. Es ist also

$$W_{\varrho\sigma} = J_{\varrho\sigma} S \cos\Theta, \tag{2}$$

wo $J_{\varrho\sigma}$ die Intensität der ebenen Welle bezeichnet, die durch Beugung an dem unendlichen Gitter mit dem Index $\varrho\,\sigma$ entsteht.

Nach (1) und (2) gilt

$$I\,d\Omega = J_{\varrho\sigma} S \cos\Theta\, \Delta\varrho\, \Delta\sigma.$$

Gehen wir von den Variablen $\varrho\,\sigma$ zu den Variablen φ, Θ, welche die Richtung des gewählten körperlichen Winkels $d\Omega$ bestimmen, über, so bekommen wir leicht nach (17)

$$\Delta\varrho\,\Delta\sigma = \left(\frac{k}{p}\right)^2 \cos\Theta\, d\Omega.$$

Demnach ist

$$I\,d\Omega = J_{\varrho\sigma}\left(\frac{k}{p}\right)^2 S\cos^2\Theta\, d\Omega. \tag{3}$$

Ist somit die Lösung des Problems für ein unendliches Gitter bekannt, so können wir unter den angegebenen Voraussetzungen die Intensität des von einem endlichen, genügend großen Gebiet von willkürlicher Rauhigkeit zerstreuten Lichtes sofort angeben.

Im folgenden werden wir diese Rechnungsart auf die Frage nach der Lichtzerstreuung durch die molekulare Rauhigkeit anwenden.

§ 2. Es handelt sich jetzt darum, die Intensität der am unendlichen sinusförmigen Gitter gebeugten ebenen Welle zu berechnen.

Die Grenzfläche zweier Dielektrika, deren Dielektrizitätskonstanten bzw. ε und ε' sind, habe die Gestalt

$$\zeta = \sum_{\varrho,\,\sigma=-\infty}^{+\infty} e^{ip(\varrho x+\sigma y)}. \tag{4}$$

$|\zeta_{\varrho\sigma}|$ sei klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Der elektrische Vektor im oberen Medium muß den Differentialgleichungen

$$\nabla^2\mathfrak{E} + k^2\mathfrak{E} = 0, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{E} = 0, \tag{5}$$

im unteren den Gleichungen

$$\nabla^2\mathfrak{E}' + k'^2\mathfrak{E}' = 0, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{E}' = 0 \tag{5'}$$

genügen, wo $k^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2$ und $k'^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda'}\right)^2$.

[1]) Diese Annahme wird in der gewöhnlichen Gittertheorie ja stets gemacht.

Ohne die Allgemeinheit einzuschränken, können wir den elektrischen Vektor der einfallenden Welle gleich

$$\mathfrak{A}\, e^{ik[ct-(x\alpha_0+z\gamma_0)]}$$

setzen, wo α_0, 0, γ_0 die Richtungskosinus der Wellennormale sind.

Es liegt nahe, für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}'$ den folgenden Ansatz zu machen:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E} &= \mathfrak{A}\, e^{ik[ct-(x\alpha_0+z\gamma_0)]} + \mathfrak{A}_0\, e^{ik[ct-(x\alpha_0-z\gamma_0)]} \\ &\quad + \sum_{\varrho,\,\sigma=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{A}_{\varrho\sigma}\, e^{ik[ct-(x\alpha+y\beta+z\gamma)]}, \\ \mathfrak{E}' &= \mathfrak{B}_0\, e^{ik'[ct-(x\alpha_0'+z\gamma_0')]} + \sum_{\varrho,\,\sigma=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{B}_{\varrho\sigma}\, e^{ik'[ct-(x\alpha'+y\beta'+z\gamma')]}.\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dabei ist α an Stelle von $\alpha_{\varrho\sigma}$ usw. geschrieben.

Physikalisch bedeutet der Ansatz (6), daß außer den regelmäßig reflektierten und gebrochenen Strahlen auch noch gebeugte Strahlen entstehen.

Für $z = \zeta$ gelten die Grenzbedingungen:

$$[\mathfrak{E}\,\mathfrak{n}] = [\mathfrak{E}'\,\mathfrak{n}], \tag{7}$$

$$\varepsilon\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{n}) = \varepsilon'\,(\mathfrak{E}'\,\mathfrak{n}), \tag{8}$$

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' \quad \text{(es ist angenommen } \mu = \mu' = 1\text{)}, \tag{9}$$

wo

$$\mathfrak{n} = \frac{\mathfrak{i}\left(-\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right) + \mathfrak{j}\left(-\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right) + \mathfrak{k}\,(+1)}{\sqrt{\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial z}\right)^2}}.$$

Aus der Gleichheit von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{H}'$ folgt nach den Maxwellschen Gleichungen, daß

$$\operatorname{Curl}\mathfrak{E} = \operatorname{Curl}\mathfrak{E}'. \tag{9'}$$

Wir wählen vier unabhängige Bedingungen für die Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}'$, z. B. nach (7) und (9')

$$\left.\begin{aligned} E_y - E_y' + (E_z - E_z')\frac{\partial\zeta}{\partial y} = 0, \qquad E_x - E_x' + (E_z - E_z')\frac{\partial\zeta}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial z}(E_y - E_y') - \frac{\partial}{\partial y}(E_z - E_z') = 0, \quad \frac{\partial}{\partial z}(E_x - E_x') - \frac{\partial}{\partial x}(E_z - E_z') = 0.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Wir setzen nun die aus (6) erhaltenen Werte in (10) ein und beschränken uns auf Glieder erster Ordnung in $k\zeta$ und $p\zeta$. Man sieht dann, daß die Grenzbedingungen erfüllt werden, falls

$$\left.\begin{aligned} -k\alpha_0 + p\varrho = -k'\alpha_0' + p\varrho = -k\alpha = -k'\alpha', \\ p\sigma = -k\beta = -k'\beta', \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und wenn außerdem die folgenden Gleichungen bestehen

$$\left.\begin{aligned}
&A_y + A_{0y} - B_{0y} = 0, \quad A_x + A_{0x} - B_{0x} = 0,\\
&(A_y - A_{0y})\, k\gamma_0 - B_{0y} k'\gamma_0' = 0,\\
&(A_x - A_{0x})\, k\gamma_0 - B_{0x} k'\gamma_0' - (A_z + A_{0z})\, k\alpha_0 + B_{0z} k'\alpha_0' = 0,\\
&A_{\varrho\sigma x} - B_{\varrho\sigma x} = i\xi_{\varrho\sigma}[(A_x - A_{0x})\, k\gamma_0 - B_{0x} k'\gamma_0' - (A_z + A_{0z} - B_{0z})\, p\varrho],\\
&A_{\varrho\sigma y} - B_{\varrho\sigma y} = i\xi_{\varrho\sigma}[(A_y - A_{0y})\, k\gamma_0 - B_{0y} k'\gamma_0' - (A_z + A_{0z} - B_{0z})\, p\sigma],\\
&A_{\varrho\sigma y} k\gamma - B_{\varrho\sigma y} k'\gamma' - A_{\varrho\sigma z} k\beta + B_{\varrho\sigma z} k'\beta'\\
&\qquad = i\xi_{\varrho\sigma}[(A_y + A_{0y})\, k^2\gamma_0^2 - B_{0y} k'^2\gamma_0'^2],\\
&A_{\varrho\sigma x} k\gamma - B_{\varrho\sigma x} k'\gamma' - A_{\varrho\sigma z} k\alpha + B_{\varrho\sigma z} k'\alpha'\\
&\qquad = i\xi_{\varrho\sigma}[(A_x + A_{0x})\, k^2\gamma_0^2 - (A_z - A_{0z})\, k^2\alpha_0\gamma_0 - B_{0x} k'^2\gamma_0'^2\\
&\qquad\qquad + B_{0z} k'^2\alpha_0'\gamma_0'].
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

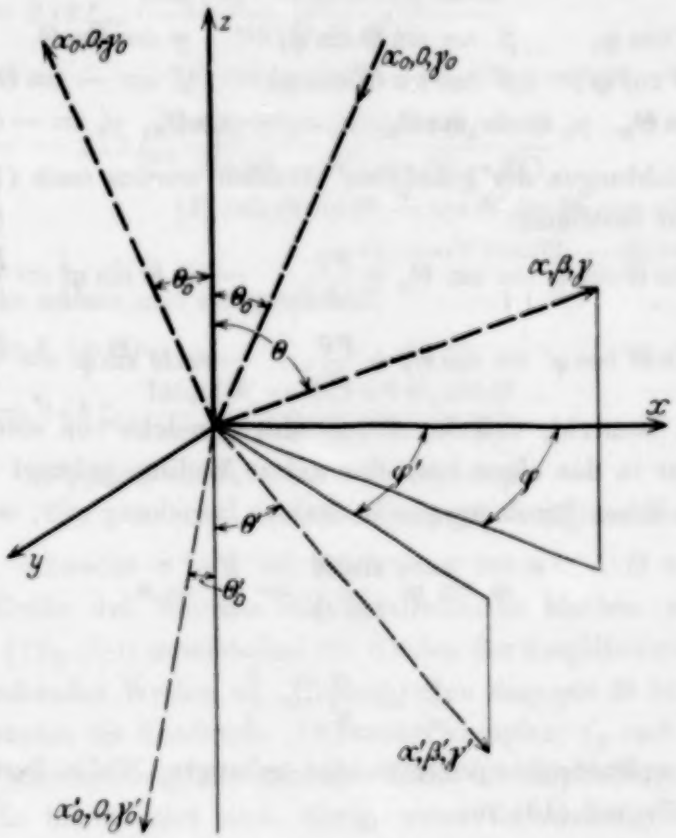


Fig 1.

Die Formeln (11) ergeben, wie es auch sein muß, das Brechungsgesetz für den regelmäßig gebrochenen Strahl

$$k\alpha_0 = k'\alpha_0'. \quad (13)$$

Führen wir in die vier ersten Gleichungen (12) die üblichen Bezeichnungen

$$A_x = -F_0\gamma_0, \quad A_y = G_0, \quad A_z = F_0\alpha_0 \quad (14)$$

ein, wobei F_0 und G_0 die Amplitudenkomponenten des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes, parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene bedeuten, so erhalten wir die gewöhnlichen Fresnelschen Formeln.

Außerdem, und das ist für uns das wesentliche, bestimmen diese Gleichungen die Richtung des gebeugten Strahles und ergeben, falls man noch die Transversalitätsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} A_{\varrho\sigma x}\alpha + A_{\varrho\sigma y}\beta + A_{\varrho\sigma z}\gamma &= 0, \\ B_{\varrho\sigma x}\alpha' + B_{\varrho\sigma y}\beta' + B_{\varrho\sigma z}\gamma' &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

hinzunimmt, auch die Amplitudenkomponenten der gebeugten Welle.

Es ist bequemer, an Stelle von α, β, γ, ... die Winkel Θ, φ bzw. Θ' und φ' einzuführen. Dann ist (vgl. Fig. 1)

$$\left.\begin{aligned} &\alpha = \sin\Theta\cos\varphi, \quad \beta = \sin\Theta\sin\varphi, \quad \gamma = \cos\Theta, \\ &\alpha' = \sin\Theta'\cos\varphi', \quad \beta' = \sin\Theta'\sin\varphi', \quad \gamma' = -\cos\Theta', \\ &\alpha_0 = -\sin\Theta_0, \ \gamma_0 = -\cos\Theta_0, \ \alpha_0' = -\sin\Theta_0', \ \gamma_0' = -\cos\Theta_0'. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Richtungen der gebeugten Strahlen werden nach (11), (16) folgendermaßen bestimmt:

$$\left.\begin{aligned} -\sin\Theta\cos\varphi &= \sin\Theta_0 + \frac{p\varrho}{k}, \quad -\sin\Theta\sin\varphi = \frac{p\sigma}{k} \\ -\sin\Theta'\cos\varphi' &= \sin\Theta_0' + \frac{p\varrho}{k'}, \quad -\sin\Theta'\sin\varphi' = \frac{p\sigma}{k'} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Es sei bemerkt, daß für die Strahlen, welche von einem und demselben Gitter in das obere bzw. das untere Medium gebeugt werden, eine dem gewöhnlichen Brechungsgesetz analoge Beziehung gilt; es ist nämlich

$$\varphi = \varphi', \ \frac{\sin\Theta}{\sin\Theta'} = \frac{k'}{k} = n,$$

weil

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\beta}{\beta'} = \frac{k'}{k}.$$

Die Amplitudenkomponenten der gebeugten Welle bestimmen sich aus (11), (12) und (13) zu:

$$\left.\begin{aligned} A_{\varrho\sigma x} = &-P[\sin^2\Theta_0\cos\Theta\sin\Theta\cos\varphi + \sin\Theta_0\cos\Theta_0'\cos\Theta\cos\Theta' \\ &\qquad + \cos\Theta_0'\sin\Theta_0'\sin^2\Theta\sin^2\varphi] \\ &+ Q[\sin\Theta_0'\sin^2\Theta\cos\varphi\sin\varphi), \\ A_{\varrho\sigma y} = &\ P[\cos\Theta_0'\sin\Theta_0'\sin^2\Theta\cos\varphi\sin\varphi - \sin^2\Theta_0\cos\Theta\sin\Theta\sin\varphi] \\ &- Q[\sin\Theta_0\cos\Theta\cos\Theta' + \sin\Theta_0'\sin^2\Theta\cos^2\varphi], \\ A_{\varrho\sigma z} = &\ P[\sin^2\Theta_0\sin^2\Theta + \sin\Theta_0\cos\Theta_0'\cos\Theta'\sin\Theta\cos\varphi] \\ &+ Q[\sin\Theta_0\cos\Theta'\sin\Theta\sin\varphi], \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wo

$$P = \frac{2ik\zeta_{\varrho\varrho}F_0 \operatorname{tang}(\Theta_0 - \Theta_0')\cos\Theta_0}{\sin\Theta_0(\cos\Theta\sin\Theta_0 + \cos\Theta'\sin\Theta_0')},$$

$$Q = \frac{2ik\zeta_{\varrho\varrho}G_0\sin(\Theta_0 - \Theta_0')\cos\Theta_0}{\sin\Theta_0(\cos\Theta\sin\Theta_0 + \cos\Theta'\sin\Theta_0')}.$$

Für das untere Medium bekommen wir ähnliche Ausdrücke. Es seien f_φ bzw. f_Θ die Komponenten des elektrischen Vektors der gebeugten Welle parallel zum Meridian und Parallelkreis. Dann gilt

$$f_\varphi = -A_{\varrho\varrho x}\sin\varphi + A_{\varrho\varrho y}\cos\varphi$$
$$f_\Theta = A_{\varrho\varrho x}\cos\Theta\cos\varphi + A_{\varrho\varrho y}\cos\Theta\sin\varphi - A_{\varrho\varrho z}\sin\Theta$$

oder nach (18) für das obere Medium

$$\left.\begin{aligned} f_\varphi &= 2ik\zeta_{\varrho\varrho}\frac{\operatorname{tang}(\Theta_0 - \Theta_0')\cot\Theta_0\sin\Theta}{\sin(\Theta + \Theta')} \\ &\quad [F_0\sin\varphi\cos\Theta_0' - G_0\cos\varphi\cos(\Theta_0 - \Theta_0')], \\ f_\Theta &= -2ik\zeta_{\varrho\varrho}\frac{\operatorname{tang}(\Theta_0 - \Theta_0')\cot\Theta_0\sin\Theta}{\sin(\Theta + \Theta')\cos(\Theta - \Theta')} \\ &\quad [F_0(\sin\Theta\sin\Theta_0 + \cos\Theta'\cos\Theta_0'\cos\varphi) \\ &\qquad + G_0\cos\Theta'\cos(\Theta_0 - \Theta_0')\sin\varphi]. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Für das untere gilt entsprechend:

$$\left.\begin{aligned} f'_{\varphi'}(\varphi'\Theta') &= f_\varphi(\varphi\Theta) \\ f'_{\Theta'} &= 2ik\zeta_{\varrho\varrho}\frac{\operatorname{tang}(\Theta_0 - \Theta_0')\cot\Theta_0\sin\Theta}{\sin(\Theta + \Theta')\cos(\Theta - \Theta')} \\ &\quad [F_0(\sin\Theta\sin\Theta_0' - \cos\Theta\cos\Theta_0'\cos\varphi) \\ &\qquad - G_0\cos(\Theta_0 - \Theta_0')\cos\Theta\sin\varphi]. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Wenn entweder $n > 1$ ist, oder wenn bei $n < 1$ Θ und Θ_0 unterhalb der Größe des Winkels der Totalreflexion bleiben, so geben die Ausdrücke (19), (20) unmittelbar die Größen der Amplitudenkomponenten der entsprechenden Wellen an. Überschreiten dagegen Θ bzw. Θ_0 diesen Wert, so werden die Ausdrücke (19) rechts komplex; f_φ und f_Θ sind dann nicht mehr gleichphasig, das gebeugte Licht ist elliptisch polarisiert.

§ 3. Es bleibt jetzt noch übrig, unter Verwendung der Resultate der § 1 und 2 die Formeln für die Intensität des Lichtes anzugeben, welches von einer Flüssigkeitsoberfläche vermöge der molekularen Wärmebewegung zerstreut wird. Wie die Überlegungen des § 1 zeigten, ist der Energiefluß des zerstreuten Lichtes innerhalb des Raumwinkels $d\Omega$ mit der Achsenrichtung (φ, Θ) gleich:

$$I\,d\Omega = \left(\frac{k}{p}\right)^2 J_{\varrho\varrho}\,S\cos^2\Theta\,d\Omega,$$

wo S die beleuchtete Fläche und $J_{\varrho\sigma}$ die Intensität des von einem unendlichen Diffraktionsgitter mit dem Index $\varrho\,\sigma$ gebeugten Lichtes bezeichnet.

Nach § 2 gilt aber

$$J_{\varrho\sigma} = \frac{1}{2}\,\frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi}\left(\overline{|f_\varrho|^2} + \overline{|f_\sigma|^2}\right). \tag{21}$$

Der Querstrich bedeutet den Zeitmittelwert. Um den Zeitmittelwert berechnen zu können, ist es notwendig, die Größen $\overline{|\zeta_{\varrho\sigma}|^2}$ zu kennen. Auf Grund der Einsteinschen Schwankungstheorie hat Mandelstam diese Größen berechnet; in unseren Bezeichnungen lassen sie sich folgendermaßen schreiben:

$$\overline{|\zeta_{\varrho\sigma}|^2} = \frac{c_1\left(\frac{p}{k}\right)^2}{c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2\sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi}, \tag{22}$$

wo

$$c_1 = \frac{\varkappa T}{4\pi^2\gamma} \qquad c_2 = \frac{g\delta}{k^2\gamma}.$$

$\varkappa$ ist die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, γ die Kapillarkonstante an der Trennungsfläche des Flüssigkeitspaares, δ der Dichteunterschied zwischen der unteren und der oberen Flüssigkeit, g die Schwerebeschleunigung.

Setzen wir (19) und (22) in (21) ein, so finden wir für natürliches Licht, für welches

$$\overline{|F_0|^2} = \overline{|G_0|^2} = \frac{4\pi J_0}{c\sqrt{\varepsilon}}$$

ist, wenn Θ und Θ_0 beide kleiner als der Winkel der Totalreflexion sind, folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} I\,d\Omega = {} & \frac{2\,c_1 k^2 J_0\, d\Omega\, S \operatorname{tang}^2(\Theta_0 - \Theta_0')\cot^2\Theta_0\sin^2\Theta\cos^2\Theta}{(c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2\sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi)\sin^2(\Theta+\Theta')} \\ & \{\sin^2\varphi\cos^2\Theta_0' + \cos^2\varphi\cos^2(\Theta_0 - \Theta_0') \\ & \quad + \sec^2(\Theta - \Theta')\,[(\sin\Theta\sin\Theta_0 + \cos\Theta'\cos\Theta_0'\cos\varphi)^2 \\ & \quad + \cos^2\Theta'\cos^2(\Theta_0 - \Theta_0')\sin^2\varphi]\}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

In diesem Falle ist das zerstreute Licht teilweise polarisiert.

Wenn Θ_0 kleiner und Θ größer als der Winkel der Totalreflexion sind, so gilt

$$\left.\begin{aligned} I\,d\Omega = {} & \frac{2\,c_1 k^2 J_0\, d\Omega\, S \operatorname{tang}^2(\Theta_0 - \Theta_0')\cot^2\Theta_0\cos^2\Theta}{(c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2\sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi)\,(n^2-1)\,(n^2\sin^2\Theta - \cos^2\Theta)} \\ & \{\sin^2\Theta_0\sin^2\Theta + \cos^2(\Theta_0 - \Theta_0')\,(n^2\sin^2\Theta + \sin^2\Theta\cos^2\varphi - 1) \\ & \quad + \cos^2\Theta_0'\,(n^2\sin^2\Theta + \sin^2\Theta\sin^2\varphi - 1)\}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Wenn das einfallende Licht linear polarisiert ist und sein elektrischer Vektor parallel zu der Einfallsebene liegt, so ist

$$\overline{|F_0|^2} = \frac{8\pi J_0}{c\sqrt{\varepsilon}}, \qquad G_0 = 0,$$

und es gilt

$$\left.\begin{aligned} I\,d\Omega = {} & \frac{4 c_1 k^2 J_0\, d\Omega\, S \operatorname{tang}^2(\Theta_0 - \Theta_0')\cot^2\Theta_0 \sin^2\Theta\cos^2\Theta}{(c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2\sin^2\Theta_0 \sin\Theta\cos\varphi)\sin^2(\Theta+\Theta')} \\ & \{\sin^2\varphi\cos^2\Theta_0' + \sec^2(\Theta-\Theta')(\sin\Theta\sin\Theta_0 + \cos\Theta'\cos\Theta_0'\cos\varphi)^2\} \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

In diesem Falle ist das zerstreute Licht ebenfalls linear polarisiert. Die Richtung des elektrischen Vektors bestimmt sich wie folgt:

$$\operatorname{tang}\mu = \frac{f_\Theta}{f_\varphi} = -\frac{\sin\Theta\sin\Theta_0 + \cos\Theta'\cos\Theta_0'\cos\varphi}{\cos(\Theta-\Theta')\sin\varphi\cos\Theta_0'} \quad (25')$$

Wenn der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes normal zur Einfallsebene schwingt, so wird

$$F_0 = 0, \qquad \overline{|G_0|^2} = \frac{8\pi J_0}{c\sqrt{\varepsilon}},$$

$$\left.\begin{aligned} I\,d\Omega = {} & \frac{4 c_1 k^2 J_0\, d\Omega\, S \sin^2(\Theta_0 - \Theta_0')\cot^2\Theta_0 \sin^2\Theta\cos^2\Theta}{(c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2\sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi)\sin^2(\Theta+\Theta')} \\ & \{\cos^2\varphi + \sec^2(\Theta-\Theta')\cos^2\Theta'\sin^2\varphi\}, \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

$$\operatorname{tang}\mu = \frac{\cos\Theta'\operatorname{tang}\varphi}{\cos(\Theta-\Theta')}. \quad (26')$$

Es sei darauf hingewiesen, daß, wie die Formeln (25'), (26') zeigen, die Lage der Polarisationsebene der gebeugten Strahlen unabhängig von den Werten von $\overline{|\xi_{\varrho\sigma}|^2}$, d. h. von der Art der Rauhigkeit der Fläche ist. Sie hängt bloß vom Brechungsexponenten und von den Einfalls- und Beobachtungswinkeln ab.

Auch für das untere Medium lassen sich leicht unter Berücksichtigung von (20) ähnliche Ausdrücke aufstellen.

Wenn die zerstreuende Fläche vollkommen reflektierend ist, so hat man in den Formeln (23), (25), (26) $n = \infty$ und $\Theta' = \Theta_0' = 0$ zu setzen. Man erhält dann für natürliches einfallendes Licht:

$$I\,d\Omega = \frac{2 c_1 k^2 J_0\, d\Omega\, S[\cos^2\Theta_0\cos^2\Theta + (\sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi + 1)^2]}{c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2\sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi}, \quad (27)$$

für polarisiertes einfallendes Licht mit dem elektrischen Vektor parallel zu der Einfallsebene:

$$I\,d\Omega = \frac{4 c_1 k^2 J_0\, d\Omega\, S[\cos^2\Theta\sin^2\varphi + (\sin\Theta_0\sin\Theta + \cos\varphi)^2]}{c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2\sin\Theta_0\sin\Theta\cos\varphi} \quad (28)$$

$$\operatorname{tang}\mu = -\frac{\sin\Theta\sin\Theta_0 + \cos\varphi}{\cos\Theta\sin\varphi}, \quad (28')$$

für einfallendes Licht mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene:

$$I d\Omega = \frac{4 c_1 k^2 J_0 d\Omega S [1 - \sin^2\Theta \cos^2\varphi] \cos^2\Theta_0}{c_2 + \sin^2\Theta_0 + \sin^2\Theta + 2 \sin\Theta_0 \sin\Theta \cos\varphi}, \tag{29}$$

$$\operatorname{tang}\mu = \frac{\operatorname{tang}\varphi}{\cos\Theta}. \tag{29'}$$

II. Vergleich mit den Versuchsergebnissen von Raman und Ramdas.

Es soll nun die Theorie mit den experimentellen Daten von Raman und Ramdas verglichen werden. Wir beschränken uns dabei auf die Zerstreuung durch Quecksilber und Methylalkohol, denn nur für diese zwei Flüssigkeiten liegen genügend ausführliche Messungen vor. Außerdem beziehen sich die Angaben von Raman und Ramdas, welche die

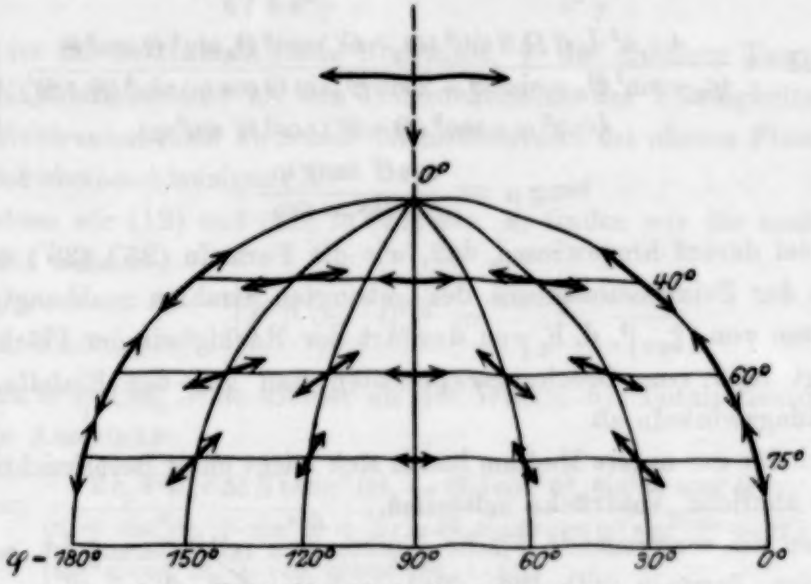


Fig. 2. Normale Inzidenz. Experiment.

übrigen Flüssigkeiten betreffen, auf die Richtung des regelmäßig reflektierten Lichtes. Es ist uns nicht ganz klar geworden, wie diese Angaben zu deuten sind.

Zerstreuung des Lichtes durch die Quecksilberoberfläche. a) Normale Inzidenz; natürliches Licht. Auf die Quecksilberoberfläche wurde das Bild der Sonne entworfen und die Intensität (I) des unter dem Winkel 45° zerstreuten Lichtes mit der Intensität I_g des unter denselben Verhältnissen von Gips zerstreuten Lichtes verglichen. Die

Messungen wurden im grünen Teil des Sonnenspektrums ausgeführt. Raman und Ramdas erhielten

$$\frac{I}{I_g} = 5{,}7 \cdot 10^{-7}.$$

Wenn wir für Gips die vollständige Zerstreuung und das gewöhnliche Lambertsche Getetz annehmen:

$$I_g d\Omega = \frac{J_0 S \cos\Theta d\Omega}{\pi},$$

und $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$, $\gamma = 540\,\mathrm{dyn/cm}$ setzen, so finden wir aus der Gleichung (27)[1])

$$\frac{I}{I_g} = 6{,}71 \cdot 10^{-7}.$$

Berücksichtigt man, daß die Quecksilberoberfläche nicht vollkommen reflektiert, und daß auch unsere Annahme über die Zerstreuung an der

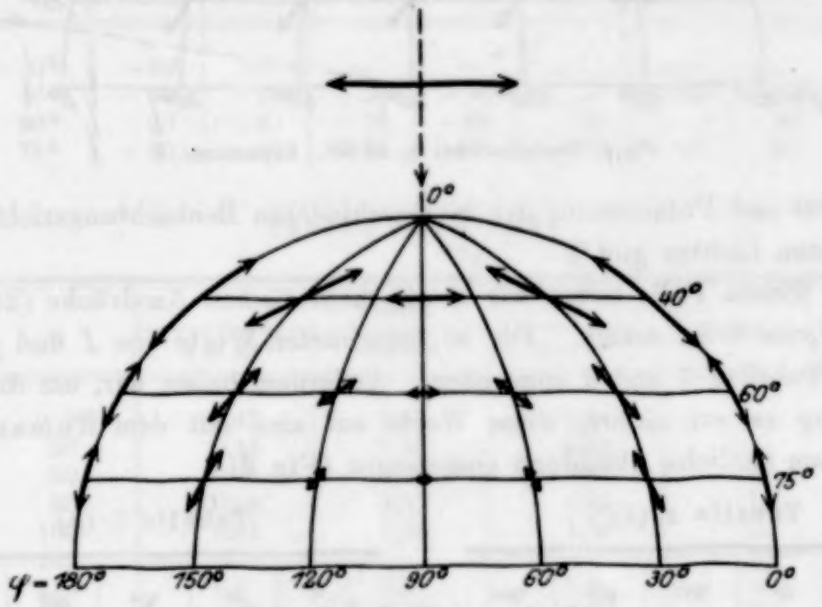


Fig. 3. Normale Inzidenz. Theorie.

Gipsoberfläche nicht streng gilt, so wird man die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und beobachteten Werte als vollkommen befriedigend ansehen müssen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Formel keine einzige willkürliche Konstante enthält. Die Angaben von Raman und Ramdas, daß die Farbe des an der Quecksilberoberfläche gestreuten Lichtes bläulich (bluish), aber vielleicht nicht ganz so blau

[1]) Es ist zu bemerken, daß für diesen Fall und für den folgenden Fall der von Mandelstam im Jahre 1913 gegebene Ausdruck vollständig ausreichend ist.

ist, wie bei der inneren Lichtzerstreuung in der Flüssigkeit, stimmt mit den theoretisch zu erwartenden Verhältnissen überein, denn die Intensität der Streuung an der Oberfläche ist mit $\frac{1}{\lambda^2}$ und nicht mit $\frac{1}{\lambda^4}$, wie bei der Volumenstreuung, proportional.

b) Normale Inzidenz; polarisiertes Licht. Raman und Ramdas geben für diesen Fall keine absoluten Zahlen an, sie beschränken sich auf eine schematische Zeichnung (Fig. 2), welche eine Vorstellung von der

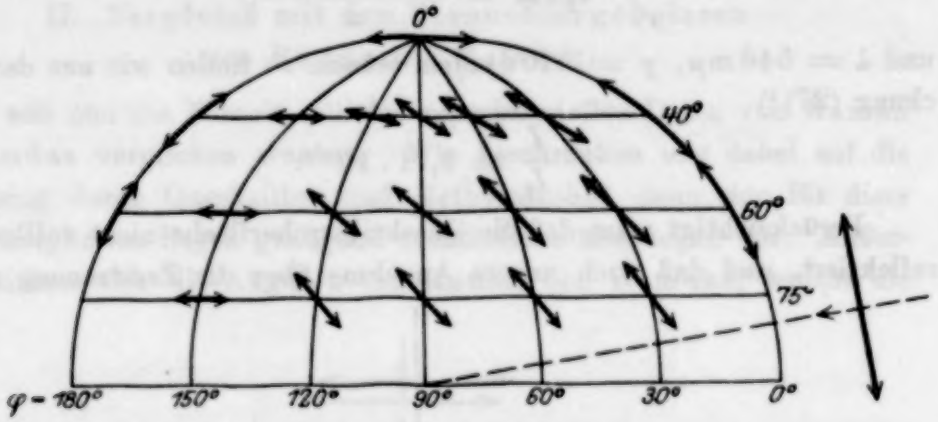


Fig. 4. Einfallswinkel $\Theta_0 = 80^0$. Experiment.

Intensität und Polarisation des in verschiedenen Beobachtungsrichtungen zerstreuten Lichtes gibt[1]).

In diesem Falle haben wir in die theoretischen Ausdrücke (28) und (28') $\Theta_0 = 0$ zu setzen. Die so berechneten Werte von I und μ sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Außerdem haben wir, um die Vergleichung zu erleichtern, diese Werte auf eine mit dem Ramanschen Diagramm ähnliche Abbildung eingetragen (Fig. 3).

Tabelle 1. (I)[2])

Θ \ φ	0°	30°	60°	90°
0°	—	—	—	—
40°	2,4	2,2	1,7	1,4
60°	1,33	1,08	0,58	0,33
75°	1,07	0,81	0,31	0,08

Tabelle 2. (μ)

Θ \ φ	0°	30°	60°	90°
0°	—	—	—	—
40°	− 90°	− 66°	− 41°	0°
60°	− 90	− 74	− 49	0
75°	− 90	− 81	− 66	0

[1]) In der Arbeit von Raman findet man, wie bereits in der Einleitung erwähnt ist, keine genauen Angaben darüber, wie die Diagramme konstruiert worden sind. Wir sind folgendermaßen vorgegangen: Die aus Tabelle 2 entnommenen Winkelwerte sind im Verhältnis des Winkels zwischen dem Parallelkreis und Meridian reduziert und so in die Zeichnung eingetragen.

[2]) In den Tabellen 1 und 2 ist I in relativen Einheiten gegeben (angenommen $4 J_0 c_1 k^2 S = 1$).

c) In der Einfallsebene polarisiertes Licht. Einfallswinkel $\Theta_0 = 80^0$. Die experimentellen Daten von Raman und Ramdas sind in der Fig. 4 gegeben. Hier haben wir in (28) $\Theta^0 = 80^0$ zu setzen. In den Tabellen 3 und 4 und in der schematischen Abbildung (Fig. 5) sind die so berechneten Resultate zusammengestellt:

Tabelle 3. (I)[1])

ϑ \ φ	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
0°	1,03	—	—	—	—	—	—
40°	0,99	0,95	0,87	0,72	0,60	0,71	1,22
60°	0,99	0,93	0,78	0,67	0,36	0,25	1,85
75°	—	0,93	0,75	0,48	0,24	0,07	—

Tabelle 4. (μ)

ϑ \ φ	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
0°	− 90°	—	—	—	—	—	—
40°	− 90	− 75°	− 59°	− 40°	0°	20°	90°
60°	− 90	− 82	− 72	− 60	− 39	0	90
75°	− 90	− 86	− 81	− 75	− 60	− 49	90

Tabelle 5. $\left(\frac{I}{I_g} \cdot 10^6\right)$

φ	Theorie			Experiment
	$\vartheta = 39^0$	$\vartheta = 49^0$	$\vartheta = 59^0$	
0°	0,47	1,55	0,88	—
30	0,44	1,46	0,85	—
60	0,40	1,29	0,81	—
90	0,48	1,55	1,04	1,4
100	0,61	1,96	1,28	—
105	—	—	—	2,1
110	0,8	2,7	1,8	—
120	1,17	3,87	2,39	3,5
130	1,82	6,13	3,62	4,1
140	3,97	10,6	5,87	5,1
150	5,4	19,4	10,7	5,6
160	11,2	52,5	23	6,3
170	26,2	—	65	14,1
180	45,3	—	147	18,8

In beiden Fällen b) und c) zeigt der Vergleich der schematischen Abbildungen eine qualitative Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment.

[1]) Vergl. die Anmerkung 2 S. 498.

Zerstreuung des Lichtes an der Methylalkohol-Oberfläche. Beleuchtung mit natürlichem Lichte von der Seite der Flüssigkeit unter dem Winkel der totalen Reflexion.

Die experimentellen Daten von Raman und Ramdas für Beobachtungsrichtungen in der Nähe des Winkels der totalen Reflexion

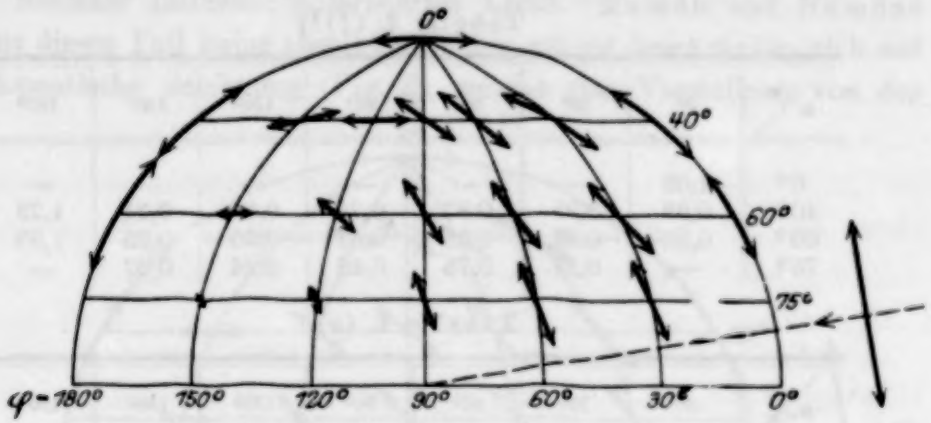


Fig. 5. Einfallswinkel $\Theta_0 = 80^0$. Theorie.

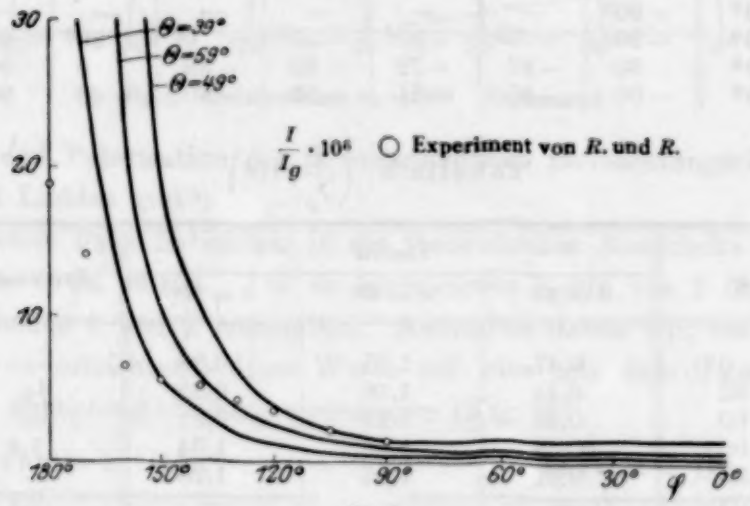


Fig. 6.

($\Theta = 49^0$) und in verschiedenen Azimuten φ sind in unserer Tabelle 5 angegeben (letzte Spalte).

Die Intensität des zerstreuten Lichtes war im Verhältnis zu der Zerstreuung an Gips gemessen, wie im Falle a) an der Quecksilberoberfläche.

Die aus den Formeln (23), (24) erhaltenen Werte [hier ist $n = \frac{1}{1{,}328}$, λ (in Methylalkohol) $= 420\ \mathrm{m}\mu$, $\gamma = 23$ dyn/cm zu setzen] sind in die Spalten 2, 3, 4 der Tabelle 5 eingetragen. Die entsprechende graphische Darstellung gibt Fig. 6 wieder.

Man sieht, daß für die Beobachtungsazimute 90° bis 130° die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment eine gute ist.

Nähert man sich der Einfallsebene und, was in dem betrachteten Falle damit gleichbedeutend ist, der Richtung des regulär reflektierten Strahles, so gehen die berechneten und die beobachteten Werte auseinander. Die Theorie ergibt ein rapides Ansteigen der Intensität (hauptsächlich bedingt durch den statistischen Faktor). Die experimentellen Daten weisen einen solchen Anstieg nicht auf. Im übrigen gilt hier die Bemerkung, die im Anfang des zweiten Teiles gemacht worden ist.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. L. Mandelstam ausgeführt. Unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Mandelstam, möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Moskau, Phys. Inst. der I. Staatsuniversität, Abt. d. theoret. Phys.

Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze und anderer Verbindungen.

(Zweite Mitteilung.)

Von **J. Plotnikow** und **M. Karschulin** in Zagreb.

Mit 5 Abbildungen. — (Eingegangen am 24. Juni 1926.)

Es wurde die optische und die photochemische Absorption spektrophotographisch bei Ammonium und Kaliumchromat, Eisencarbonyl, Brom, Jod und Jodkalium bestimmt.

Die Versuchsmethodik war dieselbe wie bei der ersten Mitteilung[1]); wir brauchen deshalb darauf nicht näher einzugehen und wenden uns sofort zur Beschreibung der Versuchsergebnisse einzelner Fälle.

1. Ammonium und Kaliumchromat. Bekanntlich hat Ammoniumchromat im festen kristallinischen Zustande eine tiefere Farbe als

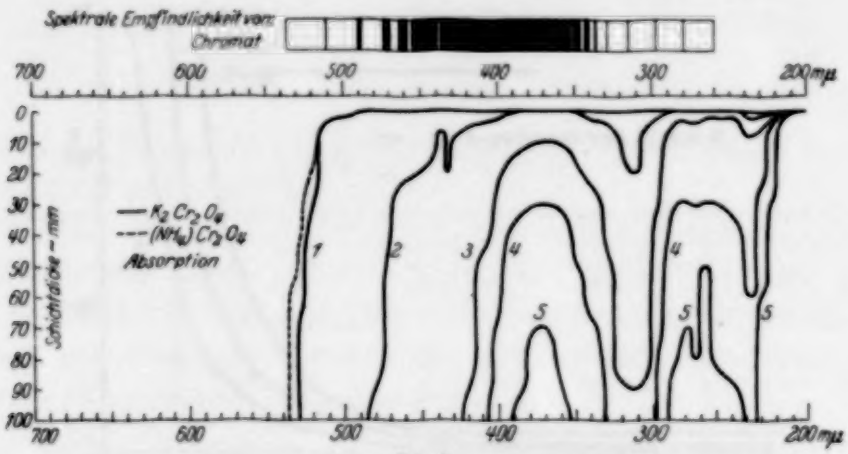


Fig. 1.

Kaliumchromat, das hellgelb aussieht. Es fragt sich nun, worauf das zurückzuführen sei? Rührt das von Verunreinigungen mit dem Bichromat her oder ist die innere Struktur ein wenig verschieden. Die Bichromatverunreinigungen können durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniak unschädlich gemacht werden. Die Farbe wird zwar etwas heller, aber sie erreicht doch nicht die Helligkeit des Kaliumchromats. Die Messung der Absorptionsspektra der beiden Substanzen im Wasser (siehe Fig. 1) ergaben nur einen sehr kleinen Unterschied, nämlich bei Ammoniumsalz eine verstärkte Absorption in orangem Gebiete des Spek-

[1]) J. Plotnikow und M. Karschulin, ZS. f. Phys. **36**, 277, 1926.

trums, die durch die punktierte Linie gekennzeichnet ist. Die übrigen Linien fallen vollständig zusammen und geben dieselben Maxima und Minima der Absorption, so daß keine charakteristische Verschiedenheit in der Struktur zu konstatieren war. Die angewandten Konzentrationen waren die folgenden:

1.	Ammoniumchromat	10,6 norm.
	Kaliumchromat	8,0 „
2.	Ammoniumchromat und Kaliumchromat .	$^1/_{60}$ „
3.	„ „ „ .	$^1/_{600}$ „
4.	„ „ „	$^1/_{1200}$ „
5.	„ „ „	$^1/_{3000}$ „

Die photochemische Absorption wurde mit Ammoniumchromat nach dem ähnlichen Rezept mit Methylalkohol in Kollodium wie früher bei Kaliumbichromat bestimmt und, wie aus der Figur zu ersehen ist, ergab sich ein Maximum im Violett etwa bei 400 mμ; der Streifen beginnt ebenfalls beim Anfang der Lichtabsorption, steigt aber nicht so steil zum Maximum wie bei Bichromat, der Abfall der Kurve ist aber dafür viel steiler und kürzer als bei Bichromat; er erstreckt sich bis 240 mμ. Der Charakter der Kurve mit einem Maximum ist jedoch derselbe geblieben wie bei Bichromat, nur, wie gesagt, das Bild scheint umgekehrt zu sein. Wir bezeichnen die Bichromatform als die erste, die des Chromats als die zweite. Ein Übergreifen über den Anfang der Lichtabsorptionskurve hat nicht stattgefunden, was ein Zeichen dafür ist, daß das Ammoniumchromat kein Bichromat enthielt.

Auch für das Chromat haben wir ein anderes Maximum gefunden, wie es Eder seinerzeit für die Chromatgelatine bekommen hatte. Es war unsere Absicht, die Diskussion dieses Befundes auf später zu verlegen und in einer gesonderten Abhandlung mit allen anderen Fragen, die ebenfalls einer Besprechung bedürfen, zu veröffentlichen. Da aber Eder diese Frage selbst schon jetzt zur Diskussion brachte[1]), so möchten wir folgendes dazu bemerken. Zwei Ursachen könnten die Erscheinung hervorrufen. Die erste ist die Wirkung des Mediums. Es ist bekannt, daß das Medium die Reaktionsgeschwindigkeit einer Lichtreaktion stark beeinflussen kann, wie es seinerzeit Plotnikow[2]), Luther und Weigert[3]) bei der Jodoformoxydation und Anthracenpolymerisation auch konstatiert

[1]) J. M. Eder, ZS. f. Phys. **37**, 235, 1926.
[2]) J. Plotnikow, ZS. f. phys. Chem. **75**, 396, 1911.
[3]) R. Luther und F. Weigert, ebenda **53**, 393, 1905.

haben. Winther[1]) meint, daß dabei eine Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstante des Mediums existieren muß. Diese Frage der Mediumwirkung wäre in unserem Falle nicht schwer nachzuprüfen; man braucht dazu nur dieselben Versuche in verschiedenen Medien, wie Gelatine, Agar-Agar u. a. bei Zusatz verschiedener, dabei sich oxydierender Akzeptoren, wie verschiedene Alkohole, Ketone, Zuckerarten, organische Säuren usw., zu wiederholen. Falls sich dasselbe Maximum ergibt wie bei Kollodium-Methylalkohol-Kombination, so heißt das, daß in unserem Falle das Medium keine Rolle spielt; falls sich aber eine Beeinflussung ergibt, so bleibt noch festzustellen, welcher Art diese Beeinflussung ist und ob hier auch die Dielektrizitätskonstante des Mediums eine Rolle spielt. Derartige Versuche sind auch schon im Gange. Die zweite Ursache ist in der Verschiedenheit der Lichtintensitätsverteilung beim Sonnenlichte und beim Lichte der Goerz-Beck-Kohlen zu suchen. Die letzteren haben einen Docht, der verschiedene Salze, die uns noch unbekannt sind, enthält. Aber die große Menge von Ranch, die während des Brennens entsteht, beweist, daß viel von diesen Salzen zugegen ist, denen auch das enorm intensive Leuchten dieser Kohlen zu verdanken ist. Daß der äußere Kupferbeschlag der Kohlen dazu auch etwas beitragen kann, ist nicht ausgeschlossen. Aus diesem Grunde muß hier eine andere Lichtintensitätsverteilung herrschen als bei reiner Temperaturstrahlung der Sonne. Deshalb muß auch eine Verzerrung des Bildes eintreten, und die wahre Kurve der photochemischen Absorption wird man erst dann erhalten können, wenn man diese Intensitätsverteilung, bzw. die absorbierte Lichtenergie, und zugleich auch den von ihr hervorgerufenen photochemischen Effekt quantitativ mißt. Wenn wir dann diesen Effekt auf die Einheit der Lichtintensität bzw. Absorption umrechnen, so bekommen wir erst die erwünschte Kurve. Heutzutage sind wir noch nicht imstande diese Messungen auszuführen, weil uns noch die entsprechende Methode dazu fehlt.

Es sei aber zugleich bemerkt, daß der Zweck der bisherigen Versuche ist, den Charakter der Erscheinung selbst zu fassen; nämlich festzustellen: ob alle Kurven der photochemischen Absorption nur ein Maximum haben, ob sie alle dieselbe Kurvenart ergeben und ob sie alle gleichzeitig mit der allgemeinen Absorption beginnen, wie es bei den untersuchten Beispielen bisher der Fall war. Wird diese Aufgabe gelöst, dann kann man zu der quantitativen Erforschung dieser Erscheinung,

[1]) Ch. Winther, ZS. f. phys. Chem. **120**, 234, 1926.

nämlich zu der Bestimmung des mathematischen Ausdrucks der photochemischen Absorption, schreiten.

Die Befunde von Eder für die Chromatgelatine werden natürlich für dieselbe in der Praxis auch weiter gelten, aber nur für das Sonnenlicht und für die Lichtintensitätsverteilung, die während seiner Versuche zufällig geherrscht hatte.

2. Eisencarbonyl $Fe(CO)_5$. Das Eisencarbonyl wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bezogen. Dort wird es gegenwärtig in großem Maßstabe hergestellt und als Zusatz für Motorbenzin, um das Klopfen zu unterdrücken, verwendet. Es ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die an der Luft leicht entzündbar ist und

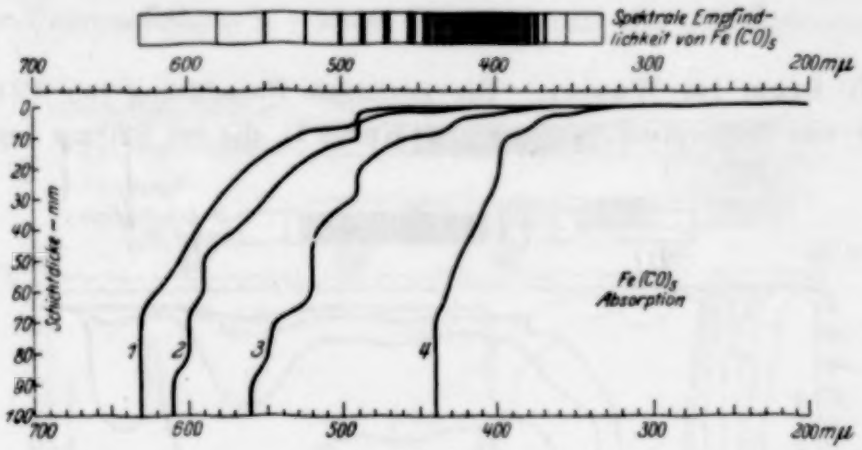


Fig. 2.

mit starker Ausscheidung von rotem Eisenoxyd brennt. Im Lichte in reinem Zustande in Benzol gelöst, mit reinem Wasser oder mit Kaliumbichromat vermischt, zersetzt es sich. Im Benzol scheiden sich goldgelbe Kristalle von $Fe_2(CO)_9$ aus. Das Absorptionsspektrum des reinen Produktes und seiner Lösung in Benzol haben eine starke und einfache Absorption ergeben, wie es aus der Fig. 2 zu ersehen ist. Die photochemische Absorption lieferte wiederum nur einen Streifen mit einem Maximum, dessen Beginn mit der allgemeinen Absorption zusammenfällt, dann bis zum Maximum sehr langsam ansteigt und steil abfällt. Es ergibt sich also die Kurve von der Form 2. Der Versuch wurde mit einem Kollodiumfilm ausgeführt, dem die benzolische Lösung von $Fe(CO)_5$ oder reines Carbonyl zugegeben ist. Die Versuche gelingen nicht immer gut, weil der Stoff schnell verdampft, und man muß die richtige Expositionszeit treffen. Auch die Konzentration darf nicht allzu groß genommen

werden, da man sonst eine eigenartige Erscheinung des Ansammelns der dunkelgelben Tropfen der Substanz unter der Filmhaut beobachtet, die leicht herunterlaufen, so daß die Kollodiumhaut freigelegt wird. Nach einiger Übung trifft man leicht die richtigen Versuchsbedingungen, und dann gelingt der Versuch sehr gut, indem man an den Stellen der Lichtwirkung braungelbe Färbung erhält, die nach dem Verdampfen der Substanz unverändert nachbleibt, so daß sich das Bild von selbst fixiert. Der Streifen beginnt bei 630 mμ, erreicht das Maximum etwa bei 415 mμ und endet bei 330 mμ. Die Konzentrationen waren die folgenden:

1. Reines Carbonyl
2. Carbonyl in Benzol . . . . . 50 Proz.
3. „ „ „ . . . . . 5 „
4. „ „ „ . . . . . 0,5 „

3. Brom im Wasser. Die gesättigte Bromlösung von 0,2 norm. ergibt eine Absorption (siehe Fig. 3, Kurve 1), die bei 620 mμ beginnt;

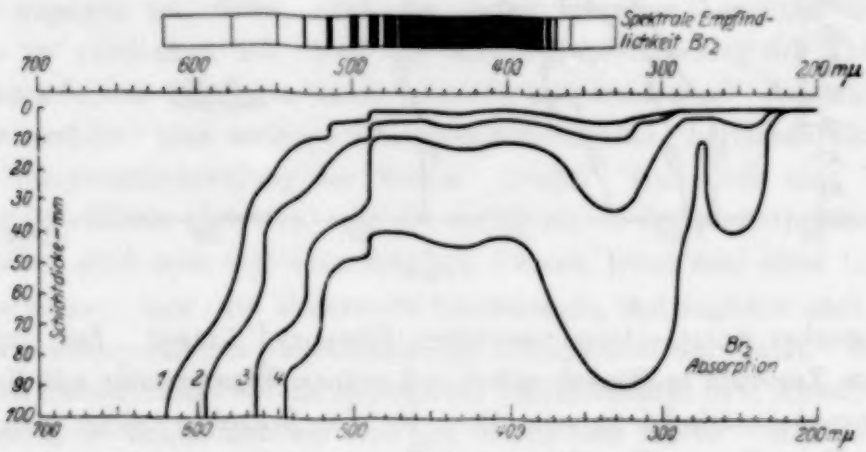


Fig. 3.

bei geringeren Konzentrationen, 2. 0,1 norm., 3. 0,02 norm., 4. 0,01 norm., tritt immer deutlicher ein großer Streifen hervor und im Ultraviolett ein zweiter. Die photochemische Absorption wurde auf die Weise gemessen, daß man einer in Tetrachlorkohlenstoff gesättigten Zimtsäurelösung ein wenig Brom zusetzt und diese Lösung zusammen mit Kollodium auf die Platte gießt. In den Teilen, wo das Licht wirkt, erfolgt die Bromaddition und sein Ausbleichen. Es wurde eine Reihe von Messungen zu verschiedenen Zeiten gemacht. In der kürzesten Zeit tritt das Ausbleichen nur im Maximum ein, dann breitet sich die chemische Wirkungs-

zone immer mehr aus, und bei der längsten Exposition erhält man die beiden Grenzen, wobei die langwellige wieder mit dem Anfang der allgemeinen Absorption zusammenfällt.

Das Maximum liegt etwa bei 420 mμ; der Charakter der Kurve ist der von Eisencarbonyl ähnlich, nämlich sie ergibt ein langsames Ansteigen zum Maximum und einen steilen Abfall zu kürzeren Wellen bis 330 mμ, d. h. wir haben wieder die Kurve der Form 2 erhalten. Bei kinetischen Messungen von Bromaddition an Azetylendichlorid[1]) hat Kozak auch ein Maximum im äußersten Blau erhalten, dagegen ergibt sich bei Bromsubstitution in Toluol[2]) noch ein zweites Maximum im Gelb, was unserem Befunde widerspricht und einer Nachprüfung bedarf.

4. Jod und Jodkalium. Jod und Jodkalium waren Gegenstand vieler Untersuchungen[3]). Wenn hier nochmals die Absorptionsspektra

Fig. 4.

untersucht werden, so ist der Grund dafür der, daß wir die Kurven unter den von uns gewünschten Versuchsbedingungen haben möchten. Zuerst wurde Jodkalium untersucht. Bei gesättigter Konzentration von 6,9 norm. wurde eine scharfe Grenze der Absorption erhalten (siehe Fig. 4, Kurve 1) und beim starken Abstufen derselben, nämlich für 2. 3,56 norm., 3. 1 norm.,

[1]) J. Kozak, Krak. Anz. 1920, S. 105, Nr. $^1/_{10}$.
[2]) Derselbe, ebenda 1920, S. 106, Nr. $^1/_{10}$.
[3]) A. Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 1096, 1926. Daselbst Literaturzusammenstellung. Vgl. auch Scheibe, ebenda, S. 1321.

4. 0,1 norm., 5. 0.01 norm., 6. 0,001 norm., 7. 0,0001 norm., bekommt man keine Maxima-Minima-Kurven, sondern die fast gerade steile Absorptionslinie verschiebt sich langsam zu den kürzeren Wellen, was auf eine enorm starke Absorption hinweist. Nach dem Aussehen dieser Kurve wäre zu erwarten, daß der Streifen der photochemischen Absorption bei 300 mμ beginnen müßte, und das trifft auch in der Tat zu, falls wir als Medium für den Versuch die Gelatine nehmen. Im Kollodium erhalten wir aber eine Reihe undeutlicher nicht scharf ausgeprägter Maxima. Das bei der Belichtung frei werdende Jod wird mit Hilfe der Stärkelösung sichtbar gemacht, sozusagen entwickelt. Diese eigenartige Erscheinung des Ausbreitens der Empfindlichkeit über die Absorptionsgrenze kann vielleicht so gedeutet werden, daß das Jodkalium schon Spuren von Jod enthält, die als Katalysatoren auftreten und wirken. Die

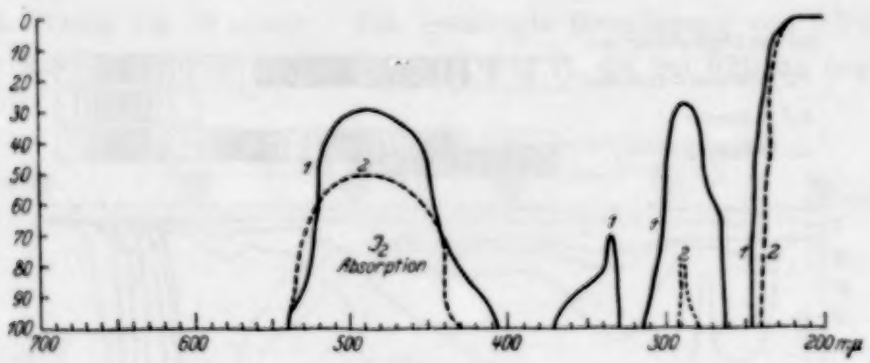


Fig. 5.

Gelatine hat bekanntlich die Eigenschaft, das Jod zu binden, und deshalb tritt da diese Wirkung nicht auf. Wenn das so ist, so müßte freies Jod dieselben Streifen der photochemischen Absorption zeigen. Die Lichtabsorption des freien Jods im Wasser bei Konzentrationen Kurve 1 $^1/_{900}$ norm., 2 $^1/_{1800}$ norm. hat die Form, wie sie in der Fig. 5 angegeben ist; Jodkaliumlösung von Jod hat aber eine andere Absorption (siehe Fig. 4), obgleich die Konzentrationen dieselben sind; die entsprechenden Konzentrationen von zugesetztem Jodkalium waren 1. $^1/_{450}$ norm., 2. $^1/_{900}$ norm. Man muß zur Prüfung der Jodempfindlichkeit geeignete Reaktionen finden, die es gestatten, mit dieser Methode die photochemische Absorption bei reinem Jod und bei der Jodjodkaliumlösung zu bestimmen.

Die entsprechenden Versuche sind noch im Gange. Die Klärung dieser Frage würde das Studium der Photochemie des Jods sehr erleichtern, deren Kompliziertheit der des Chlors wenig nachsteht und den

Forschern ebenfalls viel Kopfzerbrechen macht. Nimmt man eine Mischung von Jodkalium und Kaliumbichromat, so soll sie nach Reychler[1]) im Lichte Jod ausscheiden. Jodkalium scheidet auch allein Jod aus, aber im ultravioletten Licht im Gebiet seiner Absorption; wenn es das aber im sichtbaren Licht tut, so könnte es nur auf Kosten der Photooxydation durch Bichromat geschehen, und dann müßte in dem Gebiete der Streifen der photochemischen Absorption von Bichromat, wo sich das Bichromat bräunt, sich auch Jod ausscheiden. Der Versuch ergibt aber eine Bräunung mit einem Maximum, das dem des Chromats entspricht; der Beginn des Streifens fällt dabei mit dem des Bichromatspektrums zusammen, keine wahrnehmbare freie Jodbildung konnte in diesem Gebiete konstatiert werden; im Ultraviolett dagegen erhält man Jodausscheidung entsprechend der reinen Jodkaliumzersetzung. Wie zu ersehen, steht dies Versuchsergebnis im Widerspruch mit dem Befund von Reychler. Man kann es so erklären, daß das Bichromat mit Jodkalium Chromat bildet, wenn auch nicht vollständig; deshalb erhält man den Beginn des Streifens wie bei Bichromat, aber das Maximum wie bei Chromat, und das Jodkalium reagiert ganz für sich gesondert.

Zur Kontrolle wurde dem Chromatsalz Jodkalium zugefügt, und bei diesem Gemisch ergab sich, wie es aus der Fig. 4 zu ersehen ist, der reine Streifen der photochemischen Reaktion für Chromat und der des reinen Jodkaliums gesondert. Daraus ist vorläufig der Schluß zu ziehen, daß Bichromat und Chromat das Jodkalium photochemisch nicht beeinflussen. Aber, wie gesagt, alle diese Fragen, wo es sich um die photochemischen Eigenschaften von Jod und seinen Verbindungen handelt, müssen erst gründlich untersucht werden; voreilige Schlüsse sind zu vermeiden.

Ob die Verschiedenheit von Absorption von reinem festen Jodkalium und seiner Lösung, wie es Hantzsch in der oben zitierten interessanten Untersuchung gefunden hatte, eine Verschiedenheit der photochemischen Wirkung hervorrufen würde, ist noch ungewiß und bedarf ebenfalls einer Nachprüfung.

5. Kurze Zusammenfassung und Schluß. 1. Es wurden spektrophotographisch die Lichtabsorption und der Streifen der photochemischen Absorption bei Kalium und Ammoniumchromat, Eisencarbonyl, Jod, Jodjodkalium, Jodkalium und Brom bestimmt. 2. Alle Streifen der photochemischen Absorption zeigen denselben Charakter geschlossener Kurven mit einem Maximum, nur mit dem Unterschiede, daß einige einen

[1]) A. Reychler, Bull. Soc. chim. Belg. **34**, 236, 1925; **33**, 550, 1925.

steilen Aufstieg und langsamen Abfall und die anderen das Umgekehrte erkennen ließen. 3. Das Gemisch von Chromatsalzen und Jodkalium ergab beide Streifen der photochemischen Absorption ganz getrennt voneinander. 4. Bei allen oben genannten Verbindungen fällt der Anfang der photochemischen Absorption mit dem der Lichtabsorption zusammen.

Die theoretischen und kritischen Betrachtungen über die Versuchsergebnisse und über die Frage der photochemischen Absorption überhaupt werden den Gegenstand einer der nächsten Abhandlungen bilden.

Zagreb, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Fakultät der Königl. Universität, den 23. Juni 1926.

Über die Flüssigkeitskügelchen, welche auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit schwimmen.

Von **Marin Katalinić** in Vel. Kikinda (Jugoslavien).

(Eingegangen am 5. Juli 1926.)

Der Verfasser gibt einen neuen optischen Beweis dafür, daß die Flüssigkeitskügelchen, welche sich häufig auf der Oberfläche einer Flüssigkeit bilden, homogen und nicht hohl sind.

Man beobachtet auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit häufig leicht bewegliche Kügelchen, welche aus derselben Flüssigkeit bestehen und sich von den gewöhnlichen Luftblasen wesentlich unterscheiden. Ein solches Kügelchen schwimmt, unter fortwährender Bewegung, oberhalb der Oberfläche; es nimmt sprungweise ab, um plötzlich zu verschwinden: Die Erscheinung ist bekanntlich die Folge einerseits der Oberflächenspannung an der freien Oberfläche der Flüssigkeit, andererseits der Oberflächenspannung in den ausgeschleuderten Flüssigkeitsteilen, welche infolge der Kohäsionskräfte und der Oberflächenspannung die Kugelform annehmen.

Unlängst beobachtete ich beim Filtrieren einer frisch zubereiteten wässerigen Lösung von Natronsalz des Fluoreszeins, wie sie von Drude und Nernst zur Demonstration stehender Lichtwellen verwendet wurde, daß sich auf der Oberfläche des Filtrats derartige Kügelchen in den verschiedensten Größen äußerst leicht bildeten. Einzelne Kügelchen hatten eine ungewöhnliche Größe, bis $2r = 6$ mm, und blieben bis 6 sec fast unverändert, so daß man imstande war, ihr Verhalten genau zu beobachten. Es gelang mir dabei, eine optische Erscheinung an ihnen festzustellen, welche einen neuen Beweis dafür liefert, daß die Kügelchen homogen, nicht hohl, sind.

Ein solches Kügelchen wirkt nämlich wie eine Sammellinse mit sehr kurzer Brennweite. Infolgedessen wirft das Kügelchen einen Schatten, in welchem die Fluoreszenz der Flüssigkeitsoberfläche verschwindet. Der Schatten einer Luftblase ist dagegen kaum merklich, und eine Schwächung der Fluoreszenz ist nicht wahrnehmbar. Ein solches Kügelchen liefert, ebenso wie eine Luftblase, zwei Spiegelbilder, und zwar ein virtuelles an seiner vorderen, konvexen Oberfäche und ein reelles an der rückwärtigen inneren, konkaven Oberfläche. Wenn man aber eine Glühlampe in 6 bis 7 cm Nähe bringt, so daß ihr

Licht unter 45 bis 75° gegen die Oberfläche der Flüssigkeit einfällt, so bemerkt man auf der Flüssigkeitsoberfläche inmitten des Schattens des Kügelchens ein scharf begrenztes Brennpunktsbild, worin eine schwache Fluoreszenz noch wahrzunehmen ist.

Die große Haltbarkeit solcher Kügelchen rührt höchstwahrscheinlich von der Gelatine her, welche in der fluoreszierenden Flüssigkeit gelöst war. Die letztere bestand aus 0,213 g NaOH, 0,883 g Fluoreszein, welche in 500 cm^3 Wasser 20 Minuten lang gekocht wurden. Der heißen Flüssigkeit wurden 0,833 g Gelatine zugesetzt; die Flüssigkeit ließ man sehr langsam erkalten; dann wurde sie filtriert.

Die Art, wie sich solche Kügelchen auf der Flüssigkeitsoberfläche bewegen, liefert zugleich einen Beweis für die große Elastizität kleiner Wasser- und Luftvolumina. Der dünne Flüssigkeitsstrahl aus dem Filter bog sich infolge der Adhäsion an dem unteren Rande des Trichters seitwärts und fiel in einer steilen Parabel nieder. Aus der an der Flüssigkeitsoberfläche entstandenen Vertiefung werden derartige Kügelchen hinausgeschleudert und gelangen nach wiederholtem Anprallen an herumstehende Luftblasengruppen mit fast unverminderter Geschwindigkeit auf den blasenfreien Teil der Oberfläche, wo sie sich mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 30 cm/sec lebhaft bewegen.

Über kanonische Transformationen in der Quantenmechanik. II[1]).

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 6. Juli 1926.)

Ergänzungen und Verallgemeinerungen zu Teil I. Neue Darstellungen kanonischer Transformationen. Beispiel zum Konvergenzproblem der Potenzreihen von q-Zahlen.

§ 1. Die in I entwickelten Betrachtungen über Punkttransformationen können wesentlich verallgemeinert werden. Es sei die Funktion $S(\alpha, q)$ der Argumente α_1 bis α_f, q_1 bis q_f geschrieben in der Form

$$S(\alpha, q) = \sum_n f_n(\alpha)\, g_n(q), \tag{1}$$

wo also die Faktoren q stets hinten stehen. Dann ist eine durch

$$p_k = \frac{\partial S(\alpha, q)}{\partial q_k}, \qquad \beta_k = \frac{\partial S(\alpha, q)}{\partial \alpha_k} \tag{2}$$

definierte Transformation $\alpha, \beta \to p, q$ stets kanonisch. (Wir benutzen hier und im folgenden stets die „Differentiation erster Art", für welche die Produktregel der Differentation gilt.)

Beweis:

Unter $\exp\left(\sum_{n=1}^{m} x_n, y_n\right)$ verstehen wir die in I als $e^{x_1, y_1 | x_2, y_2 | \ldots | x_m, y_m}$ bezeichnete Funktion

$$\exp\left(\sum_{n=1}^{m} x_n, y_n\right) = \sum_{r_1=0}^{\infty} \sum_{r_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{r_m=0}^{\infty} \frac{x_1^{r_1} x_2^{r_2} \ldots x_m^{r_m} y_1^{r_1} y_2^{r_2} \ldots y_m^{r_m}}{r_1!\, r_2! \ldots r_m!}. \tag{3}$$

Sind alle x_n, y_n vertauschbar, so ist dieser Ausdruck offenbar gleich $e^{\sum_n x_n y_n}$; man wird daher vermuten, daß er im allgemeinen als „konvergent" angesehen werden kann.

Wir definieren ferner die Größen

$$T(\alpha, \beta) = \exp\left(\frac{2\pi i}{h} \sum_n \varphi_n(\alpha), \psi_n(\beta)\right), \tag{4}$$

$$\operatorname{Ln} T = \sum_n \varphi_n(\alpha)\, \psi_n(\beta) = S^*(\alpha, \beta) \tag{5}$$

und betrachten die kanonische Transformation

$$\left.\begin{aligned} p_k &= T\, \alpha_k\, T^{-1} = \alpha_k - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial T}{\partial \beta_k}\, T^{-1}, \\ q_k &= T\, \beta_k\, T^{-1} = \beta_k + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial T}{\partial \alpha_k}\, T^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1]) Vgl. P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 383, 1926, im folgenden genannt als I.

Nach (4), (5) wird nun

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial T}{\partial \beta_k}T^{-1} = \sum_n \varphi_n(\alpha)\, T \frac{\partial \psi_n(\beta)}{\partial \beta_k} T^{-1}$$
$$= \sum_n \varphi_n(\alpha) \frac{\partial \psi_n(q)}{\partial q_k} = \frac{\partial S^*(\alpha, q)}{\partial q_k};$$
$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial T}{\partial \alpha_k}T^{-1} = \sum_n \frac{\partial \varphi_n(\alpha)}{\partial \alpha_k} T \psi_n(\beta) T^{-1}$$
$$= \sum_n \frac{\partial \varphi_n(\alpha)}{\partial \alpha_k} \psi_n(q) = \frac{\partial S^*(\alpha, q)}{\partial \alpha_k}.$$

Setzen wir also

$$S(\alpha, q) = \sum_{k=1}^{f} \alpha_k q_k - S^*(\alpha, q), \tag{7}$$

so folgen die Gleichungen (2). Ebenso kann man umgekehrt aus (2) und (1) die Gleichungen (6) gewinnen, womit die Behauptung bewiesen ist.

In I wurde gezeigt, daß jede kanonische Transformation mit einer geeigneten Größe T in der Form (6) dargestellt werden kann. Die Darstellung einer beliebigen kanonischen Transformation in der Form (2) wird also dann und nur dann möglich sein, wenn zu ihrem $T = T(\alpha, \beta)$ ein „verallgemeinerter Logarithmus“ Ln T existiert, mit dessen Hilfe T in der Form (4), (5) dargestellt werden kann. Es liegt nahe, zu vermuten, daß man — wie in der klassischen Theorie — alle diejenigen kanonischen Transformationen in die Gestalt (1), (2) setzen kann, bei welchen die $2f$ Größen α, q unabhängig sind.

Es sei noch hervorgehoben, daß man ganz entsprechend auch die anderen klassischen Darstellungen kanonischer Transformationen, bei denen S als Funktion von $2f$ beliebigen anderen der $4f$ Größen α, β, p, q angesetzt wird, unter denen nur keine zwei konjugierten vorkommen dürfen, in die Quantenmechanik übertragen kann.

§ 2. Die Festellungen von § 1 scheinen es in vielen Fällen sehr zu erleichtern, klassische Rechnungen quantenmechanisch zu analogisieren. Eine Unbequemlichkeit besteht jedoch darin, daß nicht immer leicht zu sehen ist, auf welche Weise der hermitische Charakter der Transformation gewährleistet werden kann. Als Beispiel betrachten wir Punkttransformationen

$$Q_k = V_k(q). \tag{1}$$

Der einfachste Ansatz:

$$S = \sum_k P_k V_k(q),$$

führt auf nicht-hermitische Impulse P_k:

$$p_k = \sum_l P_l \frac{\partial V_l}{\partial q_k}.$$

[In I wurde gezeigt, daß man nicht-hermitische Impulse zu (1) auch durch

$$p_k = \sum_l \frac{\partial V_l}{\partial q_k} P_l$$

bestimmen kann; eine entsprechende Umkehrung in der Reihenfolge der Multiplikationen ist natürlich auch in dem allgemeinen Satze § 1 möglich.]

Allgemeiner kann man setzen

$$S = \sum_k P_k V_k(q) + V(q), \tag{2}$$

$$p_k = \sum_l P_l \frac{\partial V_l}{\partial q_k} + \frac{\partial V}{\partial q_k}. \tag{3}$$

Wir behaupten: Setzt man insbesondere

$$V = -\frac{h}{2\pi i} \ln \sqrt{\Delta}, \qquad \Delta = \left| \frac{\partial V_l}{\partial q_k} \right|, \tag{4}$$

so wird

$$p_k = \tfrac{1}{2} \sum_l \left\{ P_l \frac{\partial V_l}{\partial q_k} + \frac{\partial V_l}{\partial q_k} P_l \right\}. \tag{5}$$

Daß durch (5) kanonisch konjugierte Impulse zu (1) definiert werden, wurde schon in I bemerkt, doch ist damals kein korrekter Beweis dieser Tatsache gegeben.

Die Gleichungen (3) können nach den P_l aufgelöst werden; sind Δ_{jk} die Unterdeterminanten von Δ, so wird

$$P_l = \sum_j \left(p_j + \frac{\partial V}{\partial q_j} \right) \frac{\Delta_{jl}}{\Delta}. \tag{6}$$

Man berechnet daraus

$$\sum_l \left(\frac{\partial V_l}{\partial q_k} P_l - P_l \frac{\partial V_l}{\partial q_k} \right) = \sum_{lj} \left(\frac{\partial V_l}{\partial q_k} p_j - p_j \frac{\partial V_l}{\partial q_k} \right) \frac{\Delta_{jl}}{\Delta}$$
$$= -\frac{h}{2\pi i} \sum_{lj} \frac{\partial^2 V_l}{\partial q_k \partial q_l} \cdot \frac{\Delta_{jl}}{\Delta} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k} \ln \Delta.$$

Das ergibt aber nach (3):

$$p_k = \frac{1}{2} \sum_l \left\{ P_l \frac{\partial V_l}{\partial q_k} + \frac{\partial V_l}{\partial q_k} P_l \right\} + \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k} \ln \Delta + \frac{\partial V}{\partial q_k},$$

und durch (4) erhält man wirklich (5).

§ 3. Der obige Beweis für den kanonischen Charakter einer durch (1), (2) definierten Transformation stützte sich auf die Vermutung, daß die zu $S^*(\alpha, \beta) = \sum_n \varphi_n(\alpha)\, \psi_n(\beta)$ durch (4) zugeordnete verallgemeinerte

Exponentialfunktion „konvergent“ sei. Ein Beweis dieser Vermutung konnte nicht versucht werden, da man gegenwärtig selbst die Art und Weise, wie die Konvergenz von Potenzreihen in „q-Zahlen“ α, β sinngemäß zu definieren sei, noch in völliger Unkenntnis ist. Man wird jedoch auf jeden Fall behaupten müssen, daß die verallgemeinerte Exponentialreihe dann gewiß nicht konvergent sein, d. h. keine widerspruchsfrei existierende Größe definieren kann, wenn die zugeordneten Gleichungen (2) keine Transformation definieren.

Das einfachste Beispiel bilden die Gleichungen (2) mit $S = 0$, wozu bei einem Freiheitsgrade

$$T' = \exp\left(\frac{2\pi i}{h}\alpha, \beta\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{2\pi i}{h}\right)^n \frac{\alpha^n \beta^n}{n!}$$

gehört. Wir müssen diese Reihe T' also als nicht konvergent betrachten, während nach unserer allgemeinen Vermutung

$$T = \exp(c\alpha, \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} c^n \frac{\alpha^n \beta^n}{n!} \tag{1}$$

für irgend eine gewöhnliche komplexe Zahl $c \neq \frac{2\pi i}{h}$ stets als konvergent anzusehen ist. Es ist

$$T\alpha - \alpha T = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{h}{2\pi i} c\alpha T.$$

Man sieht, daß daraus in der Tat gerade für $c = \frac{2\pi i}{h}$ eine unmögliche Folgerung zu ziehen ist. Es wird nämlich

$$T'\alpha = 0,$$

was mit der Forderung des assoziativen Gesetzes der Multiplikation und der Existenz einer Reziproken α^{-1} zu α unvereinbar wäre, wenn man T' als eine wohldefinierte Größe betrachten wollte.

Die zunächst befremdlichen Feststellungen über die Singularität von T bei und nur bei $c = \frac{2\pi i}{h}$ erhalten eine neue Beleuchtung durch einen Zusammenhang von T mit der gewöhnlichen Exponentialfunktion

$$R = e^{C\alpha\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(C\alpha\beta)^n}{n!}. \tag{2}$$

Wir behaupten nämlich, daß T und R bis auf eine konstante, von α, β unabhängige Zahl als Faktor gleich sind, sobald

$$\frac{h}{2\pi i} C = -\ln\left(1 - \frac{h}{2\pi i} c\right). \tag{3}$$

Man erhält danach ein endliches C bei $c \neq \frac{2\pi i}{h}$, aber ein unendliches bei $c = \frac{2\pi i}{h}$. Zum Beweise beachten wir, daß

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial T}{\partial \alpha} = \frac{h}{2\pi i} c T \beta, \quad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{h}{2\pi i} c \alpha T \tag{4}$$

ist; wir werden zeigen, daß R denselben Differentialgleichungen genügt, wenn (3) erfüllt ist.

Zu $Q = \alpha\beta$ ist $P = \ln \alpha$ sowie auch $P' = -\ln \beta$ konjugiert[1]):

$$PQ - QP = P'Q - QP' = \frac{h}{2\pi i}.$$

Das ergibt

$$e^{CQ} f(P) = f\left(P - \frac{h}{2\pi i} C\right) e^{CQ},$$

$$e^{CQ} f(P') = f\left(P' - \frac{h}{2\pi i} C\right) e^{CQ},$$

wenn f eine beliebige Funktion von P bzw. P' allein ist. Durch Anwendung dieser Gleichungen erhält man insbesondere

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial R}{\partial \alpha} = R\beta - \beta R = R\left(e^{-P} - e^{-P' - \frac{h}{2\pi i} C}\right)$$

$$= \left(1 - e^{-\frac{h}{2\pi i} C}\right) R\beta,$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial R}{\partial \beta} = \alpha R - R\alpha = \left(e^{P} - e^{P - \frac{h}{2\pi i} C}\right) R$$

$$= \left(1 - e^{-\frac{h}{2\pi i} C}\right) \alpha R;$$

also gilt (4) auch für R statt für T, wenn

$$\frac{h}{2\pi i} c = 1 - e^{-\frac{h}{2\pi i} C}$$

ist, was mit (3) übereinstimmt.

Göttingen, Institut für theor. Physik.

[1]) Daraus folgt übrigens die nicht triviale Tatsache, daß $\ln \alpha + \ln \beta$ [zwar nicht gleich $\ln(\alpha\beta)$, aber] eine Funktion des Produktes $\alpha\beta$ allein ist.

Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 18. Juni 1926.)

In dieser Note soll eine Methode entwickelt werden, die Eigenwertprobleme der Schrödingerschen „Wellenmechanik" durch sukzessive Approximation von dem Grenzfall der klassischen Mechanik (bzw. der früheren Quantentheorie) aus zu lösen. Dieses Näherungsverfahren kann in vielen Fällen so eingerichtet werden, daß es nach wenigen Schritten abbricht. Anwendungen (H-Atom und Starkeffekt) finden sich am Schlusse.

§ 1. Die zur Wellengleichung gehörende Riccatische Differentialgleichung. Sei für ein Problem mit einem Freiheitsgrad die Schrödingersche Wellengleichung[1]) gegeben:

$$\psi'' + \frac{4\pi^2}{h^2} p^2 \psi = 0. \tag{1}$$

$$p^2 = 2m[E - V(x)]. \tag{2}$$

Durch die Substitution

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h}\int y\,dx} \tag{3}$$

erhält man aus (1) bekanntlich eine äquivalente Riccatische Differentialgleichung:

$$\frac{h}{2\pi i} y' = p^2 - y^2. \tag{4}$$

Im Grenzfall $h = 0$ geht diese in eine algebraische Gleichung über; und zwar stellt dieselbe mit

$$\lim_{h=0} y = y_0 = \frac{dS}{dx} \tag{5}$$

die Hamiltonsche Differentialgleichung der klassischen Mechanik dar:

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 = y_0^2 = p^2. \tag{6}$$

Zur strengen Lösung der Differentialgleichung (4) bietet sich nun, da y' nur mit dem „kleinen" Koeffizienten $\frac{h}{2\pi i}$ auftritt, die Möglichkeit, y als eine Potenzreihe nach dem Planckschen Quantum h anzusetzen:

$$y = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^\nu \cdot y_\nu. \tag{7}$$

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926, insbesondere S. 510.

Von der klassischen Lösung $y_0 = \pm p$ ausgehend, erhält man dann eine Rekursionsformel, welche lautet:

$$y'_{\nu-1} + \sum_{\alpha=0}^{\nu} y_\alpha y_{\nu-\alpha} = 0. \tag{8}$$

Man berechnet also der Reihe nach

$$y_1 = -\frac{y'_0}{2y_0}, \quad y_2 = -\frac{y'_1 + y_1^2}{2y_0}, \quad \cdots \tag{9}$$

Auf diese Weise gewinnt man eindeutig zwei Partikularlösungen der Differentialgleichung (4), welche (sofern $y_0 \neq 0$) für $h = 0$ stetig in den (positiven oder negativen) mechanischen Impuls p übergehen. Das allgemeine Integral läßt sich aus ihnen in bekannter Weise konstruieren; alle Integrale außer den beiden (7) entarten für $h = 0$ ($h = 0$ ist eine wesentlich singuläre Stelle für sie). Gegenüber etwaigen Bedenken betreffend die Existenz der beiden Lösungen (7) bzw. die Konvergenz der Entwicklung nach h sei bemerkt, daß wir die Lösungen (7) nur in der Umgebung der singulären Punkte der Differentialgleichung benötigen, wo sie zum mindesten asymptotische Lösungen von (4) (in Gestalt semikonvergenter Potenzreihen) liefern.

§ 2. Festlegung der Eigenwerte[1]). Jetzt seien mit Schrödinger speziell die Eigenfunktionen ψ_k der Wellengleichung gesucht, d. h. die ganzen transzendenten Lösungen, welche gewissen Randbedingungen genügen; die zugehörigen „Eigenwerte" der Energiekonstanten E seien E_k. Entsprechend (3) werde gesetzt:

$$\psi_k = e^{\frac{2\pi i}{h}\int y\,dx}, \qquad y = \frac{h}{2\pi i}\frac{\psi'_k}{\psi_k}. \tag{10}$$

Die Randbedingungen bestehen darin, daß die Integrale ψ_k in den singulären Punkten der Differentialgleichung, welche den zugänglichen Bereich der Unabhängigen x begrenzen, beschränkt bleiben bzw. verschwinden sollen. Greifen wir eine solche singuläre Stelle heraus, so erhalten wir in ihrer Umgebung zwei Partikularlösungen der Wellengleichung, wenn wir in (3) für y die beiden oben abgeleiteten Partikularlösungen (7) der Riccatigleichung einsetzen. Diese sind aber, wie man aus der Rekursionsformel (8), (9) leicht erkennt, für reelle x rein imaginär[2]),

[1]) Den Text des § 2 habe ich bei der Korrektur umgearbeitet, unter Benutzung brieflicher Mitteilungen von Herrn E. Fues, die sehr zur Klärung der Zusammenhänge beigetragen haben.

[2]) Denn $y_0 = \pm p$ ist außerhalb des Bereiches der klassischen Bahn rein imaginär.

und zwar ist die eine positiv, die andere negativ imaginär. Führt man also x längs der reellen Achse in den Randpunkt hinein, so wird eine der beiden Funktionen (3) exponentiell null, die andere exponentiell unendlich. Die erstere ist offenbar die gesuchte Eigenfunktion (falls überhaupt eine solche vorhanden ist), denn alle anderen Lösungen, die man durch lineare Kombination der beiden Partikularlösungen erhält, werden ebenfalls exponentiell unendlich. Damit beherrschen wir das Verhalten der Eigenfunktionen in den singulären Stellen der Differentialgleichung ausreichend.

Die Frage ist nun, unter welchen Bedingungen die Lösungen ψ, welche den Randbedingungen in den singulären Stellen genügen, als analytische Fortsetzungen einer und derselben ganzen transzendenten Funktion zusammengehören. Dafür läßt sich leicht eine notwendige Bedingung angeben. Bekanntlich ist jede Eigenfunktion durch die Zahl ihrer Knoten (Nullstellen) charakterisiert, und zwar liegen diese Knoten nach bekannten Sätzen („Oszillationstheorem") sämtlich im zugänglichen Bereich von x. In jeder dieser Knotenstellen hat aber die Funktion ψ_k'/ψ_k einen einfachen Pol vom Residuum $2\pi i$. Führt man also das Integral $\int y\,dx$ in einem geschlossenen Wege um einen Bereich herum, in dem sämtliche Knoten der Schwingung liegen, so ergibt sich als Wert dieses Integrals nach (10) einfach die mit h multiplizierte Knotenzahl:

$$\oint y\,dx = k\,.\,h \quad (k = \text{ganze Zahl} = \text{Knotenzahl}). \tag{11}$$

Nach dem Cauchyschen Satze gilt diese Gleichung auch, wenn man den Integrationsweg verschiebt und ihn statt um die Knotenstellen um die übrigen Pole von y, das sind die singulären Stellen der Differentialgleichung, herumführt. In deren Umgebung ist aber nach obigem y jeweils durch eine der Lösungen (7), (8) gegeben und die Integration daher sofort ausführbar. Die Residuensumme dieser Lösungen in den singulären Stellen muß also ein ganzzahliges Vielfaches von h sein. Diese Bedingung reicht aus, um die Eigenwerte E_k der Energiekonstanten festzulegen. Natürlich gilt eine entsprechende Integralrelation (11) auch für Nicht-Eigenfunktionen ψ, wenn ihre Knotenzahl endlich ist, jedoch mit einem anderen Integranden y; nur bei Eigenfunktionen stimmt y in beiden singulären Stellen mit der nach (7), (8) zu berechnenden ausgezeichneten Lösung der Riccatischen Gleichung überein, so daß man statt (11) auch schreiben kann:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^{\nu}\oint y_\nu\,dx = k\,.\,h. \tag{12}$$

Im Grenzfall $h = 0$ ist diese Bedingung wegen $y_0 = \pm p$ [1]) nichts anderes als Sommerfelds Quantenvorschrift [2]):

$$\oint p\,dx = k\,.\,h.$$

Darüber hinaus lehrt Gleichung (12), daß die „Quantenbedingung" sowie die von Sommerfeld zu ihrer Auswertung benutzte Residuenmethode in der Wellenmechanik ihre Bedeutung behält, wenn nur der mechanische Impuls p durch die ausgezeichnete Lösung der Riccatigleichung ersetzt wird. Die Reihenentwicklung (12) gestattet eine Bestimmung der Eigenwerte in sukzessiver Approximation; diese Entwicklung bricht übrigens in vielen Problemen (vgl. § 5, 6) ab, so daß dann die strenge Lösung des Eigenwertproblems durch eine endliche Zahl von Näherungen zu erreichen ist.

§ 3. Der Zusammenhang mit dem Eigenwertproblem der Matrizen. In einer früheren Arbeit [3]) habe ich eine Lösung des

---

[1]) Das Integral um den Bereich der Nullstellen von ψ ist das Gegenstück des Sommerfeldschen Integrals um den Verzweigungsschnitt der zweideutigen Funktion $y_0 = \pm p$, welcher den Bereich der klassischen Bahn charakterisiert. Denn wie Schrödinger hervorhebt, spielt sich der Schwingungsvorgang hauptsächlich im Bereich der klassischen Bahn ab. Daß tatsächlich alle Knoten in diesem Bereich (oder ganz in seiner Nähe) liegen, erkennt man auch aus unserer Formel (3), wenn man die ausgezeichnete Lösung y (7) einsetzt; diese ist nämlich außerhalb des klassischen Bahnbereiches ($p^2 < 0$) rein imaginär, folglich klingt ψ_k nach beiden Seiten ab, und zwar monoton und ohne Nullstellen. Innerhalb des Bahnbereiches dagegen ist y komplex, so daß dort der reelle Teil von ψ_k nach Art eines Kosinus, aber mit wechselnden Amplituden und Wellenlängen, oszilliert; die Bedeutung des „Phasenintegrals" als Knotenzahl wird dabei anschaulich klar. In dem Falle, daß (klassisch) bei gegebener Energie E zwei mechanische Bahnen möglich sind (zwei Verzweigungsschnitte im zugänglichen Bereich), klingt die Schwingungsamplitude in dem Bereich zwischen beiden Bahnen ebenfalls stark nach einer Seite ab, so daß zwar prinzipiell beide Schwingungsvorgänge gleichzeitig realisiert sind, jedoch der eine von beiden nur mit verschwindend kleiner Amplitude (insbesondere im Grenzfall $h = 0$). Übrigens ist nach unserer jetzigen Auffassung die Residuenmethode auch auf diesen Fall anwendbar, was in der früheren Quantentheorie nicht der Fall war, da das Phasenintegral nur jeweils um einen der Verzweigungsschnitte zu erstrecken war.

[2]) Herr W. Pauli machte mich brieflich darauf aufmerksam, daß im Grenzfall der klassischen Mechanik ψ beim Umlauf um den Verzweigungsschnitt von y_0 (vgl. die vorige Anmerkung) dann und nur dann in sich zurückkehrt, wenn der Periodizitätsmodul der Wirkungsfunktion $\left(\oint y_0\,dx\right)$ ein ganzzahliges Vielfaches von h ist. Diese Bemerkung, die Herr Pauli wiederum auf Herrn O. Klein zurückführt, war einer der Ausgangspunkte meiner Untersuchung.

[3]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **37**, 80, 1926.

entsprechenden Eigenwertproblems der Heisenbergschen Matrizenmechanik angegeben, welche gleichfalls auf eine Erweiterung der Sommerfeldschen Residuenmethode hinausläuft. Da Schrödinger[1]) und Pauli[2]) die völlige Identität der Matrizenprobleme einerseits, der Wellenprobleme andererseits festgestellt haben, muß offenbar ein naher Zusammenhang jener beiden Lösungen des Eigenwertproblems bestehen. Die Aufdeckung dieses Zusammenhanges ist insbesondere deshalb zu wünschen, weil die damalige mathematische Begründung der Matrizenmethode sehr lückenhaft war[3]).

Zunächst eine mehr formale Bemerkung. Geht man von den in § 1 eingeführten Variablen x, y, p zu analogen Matrizen $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{p}$ über, so lautet die Riccatische Differentialgleichung (4)

$$\frac{h}{2\pi i}\boldsymbol{y}' = \boldsymbol{p}^2 - \boldsymbol{y}^2. \tag{13}$$

Nun gilt in der Matrizenmechanik die Vertauschungs- oder Quantenrelation

$$\frac{h}{2\pi i}\cdot \boldsymbol{1} = \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p} \tag{14}$$

und infolgedessen für die Funktion $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y}(\boldsymbol{x})$

$$\frac{h}{2\pi i}\cdot \boldsymbol{y}' = \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{y} - \boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{p}. \tag{15}$$

Damit geht aber Gleichung (13) über in

$$(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{p})(\boldsymbol{y}-\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{0};$$

dies wird befriedigt durch

$$\boldsymbol{y} = \pm\boldsymbol{p}, \quad \boldsymbol{y}^2 = \boldsymbol{p}^2, \quad \boldsymbol{y}' = \boldsymbol{0}. \tag{16}$$

Als Matrizen sind also $\boldsymbol{y}$ und $\boldsymbol{p}$ identisch.

Strenger beweist man diese Identität, indem man von der Schrödinger-Paulischen Konstruktion der Matrizen aus den Eigenfunktionen ψ_k ausgeht. Danach ist

$$(\boldsymbol{x})_{kl} = \int_{-\infty}^{+\infty} x\,\psi_k\,\psi_l\,dx, \quad (\boldsymbol{p})_{kl} = \frac{h}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k\,\psi_l'\,dx. \tag{17}$$

Aus der „Vollständigkeitsrelation“ für die Eigenfunktionen ψ_k:

$$\int f g\,dx = \sum_k \int f\,\psi_k\,dx \cdot \int g\,\psi_k\,dx$$

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.
[2]) Nach brieflicher Mitteilung.
[3]) G. Wentzel, l. c., vgl. insbesondere Fußnote 1, S. 83.

beweist man dann leicht[1]), daß erstens die Größen (17) sich wie Matrizen multiplizieren, daß zweitens die Vertauschungsrelation (14) erfüllt ist und daß drittens die Energiematrix eine Diagonalmatrix (d. h. zeitlich konstant) ist und daß ihre Elemente mit den Eigenwerten E_k identisch sind. Zufolge der ersten dieser Aussagen ist aber die zu y (als einer Funktion x allein) gehörende Matrix gleich

$$(\boldsymbol{y})_{kl} = \int y\, \psi_k\, \psi_l\, dx.$$

Setzt man hier speziell die der l-ten Eigenfunktion ψ_l entsprechende Lösung y ein, so wird gemäß den Definitionen (10) und (17) einfach

$$(\boldsymbol{y})_{kl} = \frac{h}{2\pi i} \int \psi_k\, \psi_l'\, dx = (\boldsymbol{p})_{kl}, \tag{18}$$

was zu beweisen war.

In § 2 wurde gezeigt, daß die Residuensumme von y gleich $l \cdot h$ sein muß, während in der früheren Methode die Residuensumme der Matrix $\boldsymbol{p}$ gleich $(l + \alpha) h$ gesetzt wurde. Beide Methoden sind offenbar identisch[2]), wenn die früher unbestimmt gelassene Konstante $\alpha = 0$ gesetzt wird. Damit ist auch die absolute Normierung der Quantenzahlen festgelegt, welche bei meinem früheren Verfahren noch offen blieb.

§ 4. Verallgemeinerung für mehrere Freiheitsgrade. Für separierbare Systeme ist das in § 1 angegebene Verfahren zur sukzessiven Annäherung von der klassischen an die Quantenmechanik immer durchführbar; nur lauten die Formeln im allgemeinen ein wenig anders. Statt (1) erhält man für den einzelnen Freiheitsgrad eine Differentialgleichung vom Typus

$$\psi'' + f(x)\, \psi' + \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot g(x)\, \psi = 0. \tag{1'}$$

Diese geht durch die Substitution (3) über in die etwas allgemeinere Riccatische Differentialgleichung

$$\frac{h}{2\pi i} y' = g(x) - \frac{h}{2\pi i} f(x)\, y - y^2 \tag{4'}$$

und man leitet sofort eine ähnliche Rekursionsformel wie (8), (9) ab (vgl. § 5, 6). Die Überlegungen des § 2 haben für jeden Freiheitsgrad einzeln Gültigkeit.

§ 5. Anwendung auf das H-Atom. Um die Einfachheit des neuen Rechenverfahrens zu demonstrieren, behandeln wir als erstes

---

[1]) Indem man je nach Bedarf f bzw. g mit $x\, \psi_l$ oder mit ψ_l' identifiziert.

[2]) In der Tat sind die Elemente der Diagonalmatrizen, welche in der Entwicklung der Matrix $\boldsymbol{y}$ nach Potenzen der Matrix $\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0$ auftreten, identisch mit den Zahlkoeffizienten der Entwicklung von y nach Potenzen von $x - x_0$.

Beispiel das Problem des H-Atoms. Die Wellengleichung lautet hier nach Abspaltung der Kugelfunktionsgleichung[1]):

$$\left.\begin{aligned} \psi'' + \frac{2}{r}\psi' + \frac{4\pi^2}{h^2}\left[2mE + \frac{2me^2}{r} + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\psi = 0, \\ l = 0, 1, \ldots [2]). \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Mit den Sommerfeldschen Abkürzungen

$$A = 2mE, \quad B = me^2, \quad C = \left(\frac{lh}{2\pi i}\right)^2$$

lautet die Riccatische Differentialgleichung (4'):

$$\frac{h}{2\pi i}\left[y' + \frac{2}{r}y - \frac{\sqrt{C}}{r^2}\right] = \left[A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right] - y^2. \quad (20)$$

Für $h = 0$ wird

$$y_0 = \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}$$

und die Entwicklungen in den Polen $r = 0$ und $r = \infty$ lauten:

$$\text{bei } r = 0: \quad y_0 = \frac{\sqrt{C}}{r} + \cdots,$$

$$\text{bei } r = \infty: \quad y_0 = \sqrt{A} + \frac{B}{\sqrt{A}} \cdot \frac{1}{r} + \cdots$$

Setzt man die Reihe (7) in (20) ein, so lautet die erste Näherung:

$$y_1 = -\frac{1}{2y_0}\left[y_0' + \frac{2}{r}y_0 - \frac{\sqrt{C}}{r^2}\right].$$

Aus den vorstehenden Reihen für y_0 sieht man aber leicht, daß y_1 sich bei $r = 0$ regulär verhält (die von den drei Gliedern herrührenden Pole heben einander gerade auf), und daß die Entwicklung von y_1 bei $r = \infty$ mit

$$y_1 = -\frac{1}{r} + \cdots$$

beginnt. $y_1 \cdot h/2\pi i$ liefert daher zur Residuensumme den Beitrag $(-h)$. Alle höheren Korrektionen y_2, y_3 usw. verhalten sich sowohl bei $r = 0$ als bei $r = \infty$ regulär. Da hiernach die Korrektionen $y_1, y_2, \ldots$ nur

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926.

[2]) Ich habe die Bezeichnungen n, l gegenüber Schrödinger gerade vertauscht, um in Übereinstimmung mit der jetzt üblichen Bezeichnung der „Quantenzahlen" zu bleiben. Vgl. etwa: Grimm und Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926, S. 37, Fußnote 5 oder F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926, S. 658, Fußnote 2.

einen ganzzahligen Beitrag zur Residuensumme geben, reduziert sich die allgemeine Quantenbedingung (12) auf diejenige von Sommerfeld:

$$\frac{1}{h}\oint y_0\,dr = \text{ganze Zahl}, \tag{21}$$

womit die Richtigkeit der Balmerformel in der Wellenmechanik verifiziert ist.

Fügt man in der potentiellen Energie ein Glied c/r^2 hinzu, so verläuft die Rechnung ganz analog, wenn man C durch die quadratische Gleichung bestimmt:

$$C + \frac{h}{2\pi i}\sqrt{C} = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 l(l+1) + c.$$

Dann ergibt sich eine Termformel mit „halbzahligem Azimutalquantum“ $l + {}^1/_2$:

$$\frac{2\pi i}{h}\frac{B}{\sqrt{A}} = n - \left(l+\frac{1}{2}\right) + \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 - \text{const}}$$

(Erweiterung der Balmerschen zur Rydbergschen Formel).

Wir wollen uns schließlich noch überzeugen, daß die zu den so gefundenen Energiewerten E_{nl} gehörenden Lösungen (10) der Wellengleichung bei $r = 0$ und $r = \infty$ tatsächlich keine Singularitäten besitzen. Setzt man die soeben abgeleiteten Entwicklungen für y in (10) ein, so folgt unmittelbar

bei $\quad r = 0 : \psi_{nl} = \text{const} \cdot r^l + \cdots,$

bei $\quad r = \infty : \psi_{nl} = \text{const} \cdot e^{-\frac{2\pi}{h}\sqrt{-2mE}\cdot r} \cdot (r^{n-1} + \cdots),$

was mit dem von Schrödinger[1]) angegebenen vollständigen Ausdruck für ψ_{nl} übereinstimmt.

§ 6. Anwendung auf den Starkeffekt. Als zweites Beispiel möge das H-Atom im homogenen elektrischen Felde behandelt werden. Schrödinger[2]) hat die Separation der betreffenden Wellengleichung in parabolischen Koordinaten durchgeführt; man gelangt so zu zwei gewöhnlichen Differentialgleichungen vom Typus

$$\psi'' + \frac{1}{x}\psi' + \frac{4\pi^2}{h^2}\left[a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2} + dx\right]\psi = 0; \tag{22}$$

$$a = 2mE, \quad b = m(e^2 \pm \beta), \quad c = \frac{1}{4}\left(\frac{mh}{2\pi i}\right)^2 \ (m = 0, 1, \ldots),$$

$$d = \pm 2meF.$$

[1]) l. c. S. 369, Gleichung (18).

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**. 437. 1926.

Die zugehörige Riccatische Gleichung lautet:

$$\frac{h}{2\pi i}\left[y' + \frac{y}{x}\right] = \left[a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2} + d\,.\,x\right] - y^2. \tag{23}$$

Bei $x = 0$ liefert nur y_0 ein Residuum $(2\pi i\sqrt{c})$, alle übrigen y_i sind regulär. Bei $x = \infty$ muß man zuerst nach Potenzen der Feldstärke (F bzw. d) entwickeln. Die betreffenden Reihen lauten:

$$y_0 = \left[a^{1/2} + \frac{1}{2} b a^{-1/2} x^{-1} + \cdots\right]$$
$$+ \frac{1}{2} d\left[a^{-1/2} x - \frac{1}{2} b a^{-3/2} + \left(\frac{3}{8} b^2 a^{-5/2} - \frac{1}{2} c a^{-3/2}\right) x^{-1} + \cdots\right]$$
$$- \frac{1}{8} d^2\left[a^{-3/2} x^2 - \frac{3}{2} b a^{-5/2} x + \left(\frac{15}{8} b^2 a^{-7/2} - \frac{3}{2} c a^{-5/2}\right)\right.$$
$$\left. + \left(-\frac{35}{16} b^3 a^{-9/2} + \frac{15}{4} b c a^{-7/2}\right) x^{-1} + \cdots\right] + \cdots,$$

$$y_1 = \left[-\frac{1}{2} x^{-1} + \frac{1}{4} b a^{-1} x^{-2} + \cdots\right] + d\left[-\frac{1}{4} a^{-1} + 0\,.\,x^{-1} + \cdots\right]$$
$$+ d^2\left[\frac{1}{4} a^{-2} x - \frac{1}{4} b a^{-3} + 0\,.\,x^{-1} + \cdots\right] + \cdots,$$

$$y_2 = \left[-\frac{1}{2} a^{-1/2} x^{-2} + \cdots\right] + d\left[\frac{1}{16} a^{-3/2} x^{-1} + \cdots\right]$$
$$+ d^2\left[-\frac{13}{64} a^{-5/2} + \frac{25}{128} b a^{-7/2} x^{-1} + \cdots\right] + \cdots$$

Alle höheren $y_3, y_4, \ldots$ verhalten sich in den Gliedern bis d^2 aufwärts regulär (bei $x = \infty$). Das Residuum von

$$y \cong y_0 + y_1 \cdot h/2\pi i + y_2\,(h/2\pi i)^2$$

ist also:

$$2\pi i\left\{\left[\frac{1}{2} b a^{-1/2} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right]\right.$$
$$+ d\left[\frac{3}{16} b^2 a^{-5/2} - \frac{1}{4} c a^{-3/2} + \frac{1}{16}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 a^{-3/2}\right]$$
$$\left. + d^2\left[\frac{35}{128} b^3 a^{-9/2} - \frac{15}{32} b c a^{-7/2} + \frac{25}{128}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 b a^{-7/2}\right] + \cdots\right\}.$$

Dieser Ausdruck, noch vermehrt um das Residuum bei $x = 0$:

$$-2\pi i\sqrt{c} = -\frac{1}{2} m h,$$

ist einmal [nämlich für $b = m(e^2 + \beta)$, $d = +2 m e F$] gleich $n_1 h$, einmal [nämlich für $b = m(e^2 - \beta)$, $d = -2 m e F$] gleich $n_2 h$ zu

setzen, entsprechend den beiden durch die Separation gewonnenen Differentialgleichungen. Eliminiert man dann die Integrationskonstante β in bekannter Weise, so erhält man die Eigenwerte der Energiekonstanten:

$$\left.\begin{aligned} E_{n_1 n_2 n_3} &= -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} - \frac{3 h^2 F}{8\pi^2 m e} \cdot n (n_1 - n_2) \\ &- \frac{h^6 F^2}{2^{10}\pi^6 m^3 e^6} \cdot n^4 [17 n^2 - 3 (n_1 - n_2)^2 - 9 (n_3 - 1)^2 + 19] + \cdots, \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

wo

$$n = n_1 + n_2 + m + 1 = n_1 + n_2 + n_3 = 1, 2, \ldots$$
$$n_3 = m + 1 = 1, 2, \ldots [1])$$

gesetzt ist. Der Starkeffekt erster Ordnung stimmt natürlich mit dem von der früheren Quantentheorie vorausgesagten überein; das haben bereits Pauli[2]) und Schrödinger[3]) festgestellt. Dagegen weicht das Glied zweiter Ordnung von dem von Epstein[4]) berechneten ab; Epstein fand nach der alten Quantentheorie statt des Klammerausdrucks [vgl. (24)]:

$$[17 n^2 - 3 (n_1 - n_2)^2 - 9 (n_3 - 1)^2 + 19] \quad (25)$$

den Ausdruck

$$[17 n^2 - 3 (n_1 - n_2)^2 - 9 n_3^2]. \quad (26)$$

Bei großen Quantenzahlen gehen natürlich beide Ausdrücke ineinander über; aber bei kleinen Quantenzahlen ist der neue Ausdruck merklich größer als der Epsteinsche.

Das quadratische Glied in (24) bedeutet bekanntlich, daß das Zerlegungsbild der Wasserstofflinien bei größeren Feldstärken nicht mehr symmetrisch zur feldfreien Linie ist, sondern gegen Rot verschoben wird. Dieser „quadratische Starkeffekt" wurde von Sommerfeld[5]) in Aufnahmen von Takamine und Kokubu erkannt und von M. Kiuti[6]) und J. S. Foster[7]) experimentell weiter untersucht. Die genauesten Messungen sind die an der Mittelkomponente von H_γ vorgenommenen. Takamine[8]) und Kiuti stimmen darin überein, daß die Rotverschiebung größer ist, als die Epsteinsche Formel erwarten läßt, und zwar beträgt die Abweichung, nach den graphischen Darstellungen von Kiuti zu urteilen,

---

[1]) $n_3 = m + 1 = 0$ ist von vornherein ausgeschlossen, wie schon W. Pauli, ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926, hervorhebt.

[2]) l. c.

[3]) l. c.

[4]) P. Epstein, Ann. d. Phys. **51**, 184, 1916.

[5]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **65**, 36, 1921.

[6]) M. Kiuti, Japanese Journ. Phys. **4**, 13, 1925.

[7]) J. S. Foster, Astrophys. Journ. **63**, 191, 1926.

[8]) Vgl. A. Sommerfeld, l. c.

etwa 20 Proz. Das ist aber gerade das, was nach Formel (24) zu erwarten ist. Die betreffende Mittelkomponente entsteht nämlich durch die beiden Übergänge (n_1, n_2, n_3):

$$1, 1, 3 \to 0, 0, 2 \quad \text{und} \quad 2, 2, 1 \to 0, 0, 2.$$

Für die erste der beiden Linien beträgt aber die Abweichung des Ausdruckes (25) von dem Epsteinschen (26) 19 Proz., für die andere, welche jedoch nach Intensitätsrechnungen viel schwächer ist[1]), 7 Proz. Die Messungen von Foster beziehen sich auf H_δ und H_ε, sind aber weniger genau; er findet bei H_δ eine Abweichung von rund + 30 Proz., bei H_ε (Mittelkomponente) dagegen keine merkliche Abweichung gegen Epstein; Gleichung (24) läßt + 5 bis 10 Proz. Abweichung erwarten.

Viel ausschlaggebender ist der Unterschied der Ausdrücke (25) und (26) bei kleinen Quantenzahlen, insbesondere beim Grundzustand $n_1 = n_2 = 0$, $n_3 = 1$; hier verhalten sich die Ausdrücke (25) und (26) wie 4,5 : 1. Für diesen Fall liegen zwar keine direkten experimentellen Kriterien vor, doch gibt es hier einen interessanten Zusammenhang mit dem Problem des angeregten Heliumatoms. Der Mißerfolg der früheren Quantentheorie in diesem Problem[2]) liegt nämlich zum Teil darin begründet, daß sie für das von dem äußeren Elektron im He^+-Rumpf induzierte Dipolmoment einen viel zu kleinen Wert ergab. Nun ist aber die Konstante des quadratischen Gliedes in (24) gerade das Maß der durch ein äußeres Feld im He^+-Rumpf erzeugten Polarisation. Wegen der Größe des soeben erwähnten Verhältnisses 4,5 : 1 darf man also die Hoffnung hegen, daß die Quantenmechanik beim Heliumproblem erfolgreicher sein wird. Macht man mit Unsöld[3]) die Annahme, daß die Termgrößen des He-Spektrums in erster Linie durch die Polarisierbarkeit des He^+-Rumpfes (nicht durch sein Quadrupolmoment) bestimmt sind, so gestattet die Formel (24) eine erste Abschätzung der Serienkonstanten die Serienformel würde etwa lauten:

$$\nu = \frac{R}{(n-\delta)^2} \quad \text{mit} \quad \delta = \frac{27}{128} \cdot \frac{1}{k^5}, \quad k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \cdots$$

Man erhält damit für die Serien p, d, f $(k = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2})$ des He-Bogenspektrums die Zahlwerte:

$$\delta = 0{,}028, \quad 0{,}0022, \quad 0{,}0004.$$

---

[1]) Etwa 4- bis 5mal nach den Korrespondenzrechnungen von H. A. Kramers (Diss. Kopenhagen 1919) und rund 4,4mal nach Schrödinger, l. c.

[2]) Vgl. M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923.

[3]) A. Unsöld, ZS. f. Phys. **36**, 92, 1926.

Diese Zahlen liegen fast genau in der Mitte zwischen den empirischen Serienkonstanten für Orthohelium einerseits:

$$\delta = 0{,}069, \quad 0{,}003, \quad 0{,}001,$$

und für Parhelium andererseits:

$$\delta = -0{,}011, \quad 0{,}002, \quad 0{,}001$$

(zitiert nach Unsöld, l. c.).

Zusammenfassung.

§ 1. Die der Schrödingerschen Wellengleichung zugeordnete Riccatische Differentialgleichung läßt sich durch eine Reihe nach steigenden Potenzen von h integrieren, derart, daß die nullte Näherung der klassischen Mechanik bzw. der früheren Quantentheorie entspricht, während die Hinzunahme der höheren Potenzen von h eine fortschreitende Annäherung an die neue Quanten- oder Wellenmechanik zu erreichen gestattet.

§ 2. Die Sommerfeldschen Quantenbedingungen $\oint y\,dx = k.h$ bleiben gültig, wenn man für y (statt des Impulses p) die in § 1 gewonnene Lösung der Riccatischen Differentialgleichung einsetzt.

§ 3. Die sich hieraus ergebende Lösung des Eigenwertproblems ist mathematisch identisch mit der früher vom Verfasser in die Matrizenmechanik eingeführten Residuenmethode; die damals offen gelassene absolute Normierung der Quantenzahlen ergibt sich hier eindeutig.

§ 4. Die in § 1 und 2 für einen Freiheitsgrad entwickelte Methode wird für beliebige separierbare Systeme verallgemeinert.

§ 5. Die Anwendung auf das H-Atom ergibt eine sehr einfache Ableitung der Balmerschen Serienformel.

§ 6. Die Berechnung des Starkeffekts bestätigt die bekannte Formel für den linearen Effekt; dagegen wird Epsteins Formel für den Effekt zweiter Ordnung modifiziert. Bei H_γ macht dieser Unterschied in der Mittelkomponente theoretisch 19 Proz. aus, experimentell rund 20 Proz. Für den Grundzustand ergibt sich der quadratische Effekt 4,5 mal so groß als nach Epstein, was für eine zukünftige Theorie des Heliumbogenspektrums von Interesse ist.

München, Institut für theoretische Physik, Juni 1926.

Die physikalische Natur der Sonnenkorona. V [1]).

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 3. Juli 1926.)

Unter gewissen Bedingungen können gewöhnliche Gase recht ausgedehnte kontinuierliche Spektra zeigen. Es wird nun untersucht, ob nicht auch das kontinuierliche Koronaspektrum durch gewöhnliche Gase emittiert werden könne; dies erweist sich aber als unmöglich. Daraus folgt, daß die Korona nicht aus gewöhnlichen Gasen bestehen kann. Dies spricht, wenn auch indirekt, zugunsten der Elektronengastheorie.

Kann ein gewöhnliches Gas unter den Druck- und Temperaturverhältnissen, wie sie in der inneren Korona herrschen, ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum zeigen?

§ 84. N. Bohr kommt zu dem Schluß, daß bei Gasen an jede Seriengrenze sich ein kontinuierliches Spektrum anschließen muß, hervorgerufen durch das Einfangen (bzw. Verlieren) von Elektronen mit überschüssiger Energie [2]).

Solche Seriengrenzspektra sind auch tatsächlich oft beobachtet worden, z. B. beim Na-Dampf von R. W. Wood [3]), beim Wasserstoff (bei den Protuberanzen) von J. Evershed [4]), beim Helium von T. Lyman [5]). Über die kontinuierliche Absorption des Wasserstoffs in den A-Sternen hat neuerdings Ch'ing-Sung Yü einen ausführlichen Bericht veröffentlicht [6]).

Jedoch ist das Aussehen der Seriengrenzspektra ein ganz anderes als dasjenige des Koronaspektrums. Auch an ein Zusammenfließen vieler Seriengrenzspektra ist nicht zu denken, weil dann das Koronaspektrum kein gleichmäßig kontinuierliches wäre, sondern Maxima und Minima der Helligkeit aufweisen müßte. Solche Maxima und Minima wollte N. Lockyer im Jahre 1882 auch tatsächlich beobachtet haben (I. Teil, § 12), jedoch J. Bosler und H. G. Block haben nachgewiesen, daß Lockyer sich geirrt hat (ebenda, § 13).

---

[1]) Der I. Teil in der ZS. f. Phys. **33**, 273—301, 1925; der II. Teil ebenda **34**, 453—473, 1925; der III. Teil ebenda **35**, 757—775, 1926; der IV. Teil ebenda **37**, 342—366, 1926.

[2]) Phil. Mag. (6) **26**, 17, 1913.

[3]) Ebenda **18**, 531, 1909.

[4]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **197**, 389, 1901.

[5]) Nature **113**, 785, 1924.

[6]) Lick Bull. **12**, 104—121, 1926.

Andererseits könnte man ein Zusammenfließen vieler kontinuierlicher Seriengrenzspektra schon eher in den tieferen Schichten der Sonnenatmosphäre erwarten, wo die Anzahl der verschiedenen Gasarten sicherlich eine größere ist als in der Korona.

§ 85. Unter gewissen Umständen zeigen aber manche Gase kontinuierliche Spektra, welche nichts mit einem Seriengrenzspektrum zu tun zu haben scheinen.

So hat John Attfield gefunden, daß die Flammen von CO und von CS_2 kontinuierliche Spektra zeigen [1]). Man könnte vielleicht meinen, daß dies kontinuierliche Spektrum von glühenden Kohlenstoffpartikelchen herrührt, die sich möglicherweise in der Flamme ausgeschieden haben. Jedoch hat E. Frankland gezeigt, daß auch eine Wasserstoffflamme (wo doch an glühende feste oder flüssige Partikelchen nicht zu denken ist) ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum zeigen kann. Eine etwa 1 Zoll hohe Wasserstoffflamme, welche in Sauerstoff unter 10 Atm. brannte, zeigte von Rot bis Violett ein vollkommen kontinuierliches Spektrum. Dabei war die Flamme so hell, daß man in 2 Fuß Entfernung eine Zeitung lesen konnte [2]). E. Frankland hebt auch hervor, daß eine helle Flamme durchaus noch nicht das Vorhandensein glühender fester oder flüssiger Partikelchen beweist. Er weist auf die blendend weiße Flamme des Phosphors hin, welcher in Sauerstoff (unter gewöhnlichem Druck) verbrennt. Hier können weißglühende Partikelchen unmöglich eine Rolle spielen, weil ja Phosphorsäureanhydrid (das Verbrennungsprodukt) schon bei Rotglut flüchtig ist [3]).

H. C. Dibbits findet, daß das Spektrum einer Schwefelflamme vollständig kontinuierlich ist; nur ist die Helligkeitsverteilung eine ganz andere als im Spekrum eines festen oder flüssigen Körpers von gleicher Temperatur. Im Spektrum der Schwefelflamme ist nämlich das Rot, Orange und Gelb sehr schwach, das Grün und Blau hingegen sehr stark [4]). Auch bei der CO-Flamme ist das Grün, Blau und Violett viel stärker als das Rot, Orange und Gelb [5]).

Nach W. N. Hartley erstreckt sich das kontinuierliche Spektrum der CO-Flamme von etwa λ 5800 bis etwa λ 3000 [6]).

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **152** (I), 223, 1862.
[2]) Liebigs Ann. **6**, Supplementband, 311, 1868.
[3]) Ebenda, S. 310.
[4]) Pogg. Ann. **122**, 527, 1864.
[5]) Ebenda, S. 504.
[6]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **185** (I), 176, 1894.

Man könnte vielleicht meinen, daß alle diese älteren Beobachtungen wenig vertrauenerweckend seien. Jedoch hat ganz vor kurzem Frank R. Weston das Vorhandensein eines kontinuierlichen Spektrums bei der CO-Flamme von neuem bestätigt. Wenn CO in Sauerstoff unter dem Druck von 760 mm brennt, ist das kontinuierliche Spektrum intensiv. Bei abnehmendem Druck wird das kontinuierliche Spektrum schwächer, bis schließlich das Bandenspektrum zu dominieren anfängt. Weston hält das Vorhandensein von festen Partikelchen in der CO-Flamme für ausgeschlossen; das kontinuierliche Spektrum erklärt er durch „direct interactions between carbon monoxide and oxygen“ [1]).

§ 86. Bis jetzt haben wir über kontinuierliche Spektra brennender Gase gesprochen. Man könnte nun freilich einwenden, daß dies alles für die Korona belanglos sei, weil ja in der Korona sicherlich nichts brennt. Jedoch ist bei Gasen manchmal auch dann ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum konstatiert worden, wenn von einem Brennen keine Rede sein konnte.

H. W. Dove war der erste, welcher beim positiven Pol einer Geisslerröhre ein im Blau und Violett kontinuierliches Spektrum konstatiert hat [2]).

J. Plücker und J. W. Hittorf haben gefunden, daß bei elektrischen Entladungen durch Wasserstoff unter 60 mm ein kontinuierliches Spektrum zu beobachten ist. Letzteres wurde unter einem Druck von 360 mm sehr intensiv [3]).

A. Wüllner untersuchte das Spektrum des Wasserstoffs in Geisslerröhren unter verschiedenen Drucken. Beim Druck von 135 mm war der Widerstand des Gases zu groß, um einen genügenden Strom durchzulassen: die Helligkeit des Gases war daher für spektroskopische Untersuchungen zu gering. Bei 30 mm war das kontinuierliche Spektrum „äußerst brillant“. Bei weiterer Verdünnung des Gases nimmt die Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums ab, während die drei Wasserstofflinien immer glänzender werden. Bei 2 mm sind letztere sehr hell, während alles übrige fast vollständig verschwunden ist. Bei weiterem Fallen des Druckes (bis auf Bruchteile eines Millimeters) wurden die Linien schwächer; es zeigte sich dann aber im Grün ein neues kontinuierliches Spektrum, welches aus fünf hellen Feldern bestand [4]).

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 185, 1925.
[2]) Pogg. Ann. **104**, 186, 1858.
[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **155** (I), 22, 1865.
[4]) Pogg. Ann. **135**, 504 ff., 1868.

In einem späteren Aufsatz hat Wüllner das Wasserstoffspektrum unter höheren Drucken untersucht, wobei genügende Spannungen angewandt wurden. Bei steigendem Druck nimmt das Spektrum immer mehr den Charakter eines gar nicht schattierten kontinuierlichen an, das sich von dem Spektrum eines glühenden festen Körpers nur durch andere Helligkeitsverteilung, durch geringere Ausdehnung und durch die Diskontinuität bei H_α unterscheidet. Aber auch letztere beginnt sich bei einem Druck von 1703 mm zu vermindern [1]). Bei Anwendung von Leidener Flaschen hat das Wasserstoffspektrum schon bei 300 mm dasselbe Aussehen wie ohne Flaschen bei 3 Atm. [2]). Auch Sauerstoff zeigt ein kontinuierliches Spektrum, jedoch ist seine Helligkeit beträchtlich geringer als beim Wasserstoff [3]); desgleichen Stickstoff [4]).

Ottokar Schenk findet, daß bei 2200 mm das Wasserstoffspektrum völlig kontinuierlich ist und sich nur durch eine andere Helligkeitsverteilung von dem Spektrum fester Körper unterscheidet. Bei 5 mm dagegen sieht man (außer den charakteristischen Linien) nur noch hier und da im Gelb und Grün helle Streifen aufblitzen. Beträgt der Druck einen Bruchteil eines Millimeters, so tritt das Bänderspektrum auf [5]).

Nach G. Ciamician zeigt Chlor beim Druck von 500 bis 600 mm ein schwaches kontinuierliches Spektrum im Rot. Bei Atmosphärendruck reicht das kontinuierliche Spektrum von Rot bis Grün und wird deutlich sichtbar. Bei 1500 mm ist das kontinuierliche Spektrum „von fast blendender Stärke“ [6]). Auch Brom und Jod zeigen kontinuierliche Spektra.

Dasjenige des Jods ist schon früher von G. Salet beobachtet worden, welcher dies Spektrum mit demjenigen eines festen Körpers vergleicht [7]).

Nach G. B. Clinkscales ist das Absorptionsspektrum des Natriumdampfes unter einem Druck von 8 Atm. kontinuierlich [8]).

T. R. Merton und S. Barrat finden, daß bei 50 mm das kontinuierliche Wasserstoffspektrum sich bis ins Grün erstreckt. Bei höheren Drucken bedeckt es das ganze sichtbare Spektralgebiet [9]).

---

[1]) Pogg. Ann. **137**, 342, 1869.
[2]) Ebenda, S. 344 f.
[3]) Ebenda, S. 355.
[4]) Ebenda, S. 358.
[5]) ZS. f. analyt. Chem. **12**, 387 f., 1873.
[6]) Wien. Ber. **78** [2], 873 f., 1879.
[7]) Pogg. Ann. **147**, 320, 1872.
[8]) Phys. Rev. **30**, 608, 1910.
[9]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **222**, 376, 1922.

§ 87. Wie man sieht, können Gase ausgedehnte und helle kontinuierliche Spektra zeigen, wobei die dazu notwendigen Drucke gar nicht besonders groß zu sein brauchen. Trotzdem übersteigen letztere bei weitem das für die Korona Zulässige: es kann gar keine Rede davon sein, daß in der Korona ein Druck von einigen Millimetern herrschen könnte!

Es gibt aber auch noch Gase, welche selbst bei einem sehr geringen Druck recht ausgedehnte kontinuierliche Spektra zeigen. So finden J. Koenigsberger und K. Küpferer, daß Dämpfe von Eisenchlorid ein kontinuierliches Absorptionsspektrum im Blau und Violett zeigen; desgleichen Dämpfe von Nickelchlorid im Blau. Selbst bei stärkster spektraler Auflösung und bei einem Druck von nur 0,01 mm konnten keine Linien oder Banden wahrgenommen werden. Schwefeldämpfe bei tiefen Temperaturen (und also auch bei sehr geringem Dampfdruck) zeigen eine kontinuierliche Absorption von Violett bis Grün und sogar bis Rot. Bei etwa 370° (und bei etwa 0,001 mm) erscheint an Stelle des kontinuierlichen ein Bandenspektrum. Ähnlich verhält sich Selen[1]). Auch die Dämpfe mancher organischer Verbindungen zeigen mehr oder weniger ausgedehnte kontinuierliche Absorptionsspektren, so die Dämpfe von Indigoblau, von Indigorot, von Alizarin, von Purpurin u. a. m.[2]). Koenigsberger und Küpferer glauben, daß die von ihnen untersuchten Dämpfe, soweit sie nicht dissoziiert sind, im sichtbaren Gebiet nur kontinuierliche Absorption zeigen[3]).

Neuerdings haben W. H. McVicker, J. K. Marsh und A. Stewart die Tesla-Lumineszenz von Dämpfen verschiedener organischer Verbindungen spektroskopisch untersucht, wobei manchmal ein recht ausgedehntes kontinuierliches Spektrum konstatiert werden konnte. So gaben aliphatische Ketone und Aldehyde schwache kontinuierliche Emissionsspektra von λ 3500 bis λ 4800[4]); Dimethylanilin ein starkes Spektrum etwa von λ 3025 bis λ 4300; α-Naphthylamin etwa von λ 3320 bis λ 4700 u. a. m.[5]).

In allen diesen Fällen ist der Träger des kontinuierlichen Spektrums ein mehr oder weniger kompliziertes Molekül; doch ist die Existenz von komplizierten Gasmolekülen in der Korona nicht anzunehmen. Selbst das einfache und sehr stabile Wasserstoffmolekül ist dort zu Atomen

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) **37**, 627 f., 1912.
[2]) Ebenda, S. 624 ff.
[3]) Ebenda, S. 641.
[4]) Phil. Mag. (6) **48**, 635, 1924.
[5]) Journ. Chem. Soc. London **129** (I), 18, 1926.

dissoziiert (I. Teil, § 14). Höchstens vielleicht Stickstoff könnte in der Korona in molekularem Zustande existieren, wenn A. Eucken mit seiner großen Zahl für die Dissoziationswärme des Stickstoffs (über 400 kcal) recht hätte. Jedoch sind in letzter Zeit gegen diese Zahl Einwände erhoben worden. So hält M. N. Saha aus astronomischen Gründen Euckens Zahl für unmöglich groß[1]). Nach H. Sponer liegt die Dissoziationswärme des Stickstoffs zwischen 260000 cal und 296000 cal[2]).

§ 88. Wenden wir uns noch einmal dem Wasserstoff zu, welcher doch viel eher eine Rolle in der Korona spielen könnte, als die oben erwähnten Dämpfe von Alizarin, von Indigoblau u. dgl.

H. Ebert konnte ein kontinuierliches Spektrum beobachten, wenn verdünnter Wasserstoff durch Hertzsche Strahlen zum Leuchten angeregt wurde[3]). Leider sagt Ebert nichts über die Ausdehnung dieses Spektrums und über die Energieverteilung darin. Auch wird nicht mitgeteilt, unter welchem Druck der Wasserstoff sich befand. Da aber Eberts Experimente bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurden, so war der Wasserstoff sicherlich nicht dissoziiert, sondern befand sich in molekularem Zustand.

H. E. Watson hat gleichzeitig mit dem sekundären (molekularen) Wasserstoffspektrum ein kontinuierliches Spektrum beobachtet, welches bei λ 4570 beginnt und sich bis zum extremen Ultraviolett ausdehnt[4]). Dies Spektrum kann nicht identisch sein mit dem Balmerschen kontinuierlichen Seriengrenzspektrum, weil die Balmersche Seriengrenze bei λ 3646 liegt. Zwar hat J. W. Nicholson gezeigt, daß das kontinuierliche Seriengrenzspektrum schon etwas vor der theoretischen Grenze beginnen kann[5]), aber eine so große Rotverschiebung (von λ 3646 bis λ 4570) ist nicht anzunehmen.

J. Stark hat beim Wasserstoff zwei verschiedene kontinuierliche Spektra beobachtet. Das eine (das „ultraviolette") war zwischen λ 3600 und λ 2000 sehr intensiv. Das andere (das „blauviolette") begann im Blaugrün und erstreckte sich unter anwachsender Intensität bis über das Violett hinaus[6]). Nach einer weiteren Untersuchung von J. Stark,

---

[1]) Nature **117**, 268, 1926.
[2]) ZS. f. Phys. **34**, 632, 1925.
[3]) Astronomy and Astro-Physics **12**, 808, 1893.
[4]) Proc. Roy. Soc. London (A) **82**, 192, 1909.
[5]) Monthly Not. **85**, 253—256, 1925.
[6]) Ann. d. Phys. (4) **52**, 258 f., 1917.

M. Görcke und M. Arndt soll das „ultraviolette" kontinuierliche Wasserstoffspektrum bei λ 4000 beginnen [1]).

Max Weth hat ein kontinuierliches Wasserstoffspektrum beobachtet, welches sich von Blaugrün bis jenseits λ 2300 erstreckte [2]).

Ragnar Holm und Thea Krüger berichten, daß die durch langsame Elektronen (unter 18 Volt) erzeugten Ionen bei der Wiedervereinigung zum neutralen Molekül H_2 ein bläuliches Licht von vermutlich kontinuierlichem Spektrum aussenden. Die durch etwas schnellere Elektronen entstandenen Ionen geben bei der Wiedervereinigung das Viellinienspektrum [3]).

Nach R. Seeliger und E. Pommering beträgt beim Wasserstoff das Anregungspotential der Balmerlinien 27 bis 30 Volt, dasjenige des molekularen Viellinienspektrums weniger als 18 Volt, und dasjenige des Kontinuums 13 bis 14 Volt [4]).

J. Franck erklärt das „blauviolette" kontinuierliche Wasserstoffspektrum durch „Elektronenaffinität", d. h. durch das Einfangen von freien Elektronen mit überschüssiger kinetischer Energie durch neutrale Wasserstoffatome [5]).

Frank Horton und Ann Catherine Davies haben ein kontinuierliches Wasserstoffspektrum beobachtet, welches sich von Gelb bis Violett erstreckte. Das zur Hervorrufung dieses Spektrums notwendige Anregungspotential ist geringer als im Falle des Balmerspektrums oder des Viellinienspektrums (was mit den oben erwähnten Beobachtungen von Seeliger und Pommering übereinstimmt). Horton und Davies schreiben das kontinuierliche Spektrum der Bildung von Molekülen (H_2 oder möglicherweise H_3) aus neutralen (und teilweise angeregten) Atomen zu, die durch den Zusammenstoß der Wasserstoffmoleküle mit den Elektronen entstanden seien [6]). Das zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls bei gleichzeitiger Anregung eines Atoms notwendige Potential soll 12,6 Volt betragen [7]).

Harvey B. Lemon hat bei Anwendung von Glühelektroden ein kontinuierliches Wasserstoffspektrum beobachtet, welches sich bis ins Gelbgrün verfolgen ließ [8]).

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) **54**, 109, 1917.
[2]) Ebenda **62**, 597 f., 1920.
[3]) Phys. ZS. **20**, 3, 1919.
[4]) Ann. d. Phys. (4) **59**, 607, 1919.
[5]) ZS. f. Phys. **5**, 429 f., 1921.
[6]) Phil. Mag. (6) **46**, 874, 1923.
[7]) Ebenda, S. 895.
[8]) Nature **113**, 127 f., 1924; Naturw. **12**, 252, 1924.

F. Horton und A. C. Davies machen nun darauf aufmerksam, daß sie noch vor H. B. Lemon das erwähnte kontinuierliche Wasserstoffspektrum beobachtet haben [1]). Daraufhin erkennt Lemon den Prioritätsanspruch von Horton und Davies an, ist aber mit ihrer Erklärung des kontinuierlichen Spektrums nicht einverstanden [2]).

Agate Carst hat die Experimente von J. Stark wiederholt. Sie beobachtete Starks „ultraviolettes" kontinuierliches Wasserstoffspektrum, welches nach ihrer Beobachtung zwischen H_β und H_γ begann. Bei höherem Druck verschob sich die Grenze des Spektrums gegen Rot. A. Carst kommt zu dem Schluß, daß „sein [des Spektrums] Träger das Wasserstoffmolekül ist. Jedenfalls hat es mit dem Bohrschen kontinuierlichen [Seriengrenz-] Spektrum nichts zu tun" [3]).

E. Gehrcke und E. Lau finden, daß in Röhren, welche die Balmerserie stark und das Viellinienspektrum schwach zeigen, das Kontinuum schwach ist. Dagegen ist im Falle eines starken Viellinienspektrums auch das Kontinuum stark. „Hiermit befindet sich das Spektrum eines gebremsten Kathodenstrahls in bestem Einklang" [4]).

In einem späteren Aufsatze wiederholt E. Lau diese Hypothese, jedoch nicht besonders kategorisch: „Vielleicht erklärt sich das Kontinuum aus einem derartigen Bremsvorgang. Wir hätten dann eine kontinuierliche Bremsstrahlung, ähnlich wie im Röntgengebiet, vor uns" [5]).

K. Schüler und K. L. Wolf weisen darauf hin, daß die langwellige Grenze des blauvioletten kontinuierlichen Wasserstoffspektrums etwa bei λ 4800 liegt, was der Dissoziationswärme des Wasserstoffs entspricht [6]). Deshalb sei dies Spektrum ein „Wiedervereinigungsspektrum". Es entstehe auf Kosten der Dissoziationsenergie und der kinetischen Energie der Atome [7]).

P. M. S. Blackett und J. Franck zeigen, daß beim Elektronenstoß das Wasserstoffmolekül sich unter gewissen Umständen in zwei neutrale Atome trennen kann. Dabei werde sich die überschüssige Energie teilweise in Translationsenergie, teilweise in Strahlung verwandeln. Dies müsse zu einem ausgedehnten kontinuierlichen Spektrum führen. Die

---

[1]) Nature **113**, 273 f., 1924.
[2]) Ebenda, S. 570.
[3]) Ann. d. Phys. (4) **75**, 672, 1924.
[4]) Ebenda **76**, 675, 1925.
[5]) Ebenda **77**, 190 f., 1925.
[6]) ZS. f. Phys. **33**, 43, 1925.
[7]) Ebenda, S. 46.

Verfasser möchten aber „der Vermutung, daß das Spektrum sich auf die angegebene Weise erklärt, nur mit aller Reserve Ausdruck geben“ [1]).

In einem neuen Artikel halten es H. Schüler und K. L. Wolf für unmöglich, daß das kontinuierliche blauviolette Wasserstoffspektrum ein Elektronenaffinitätsspektrum sei [2]). Sie halten es für erwiesen, daß das erwähnte Spektrum durch die Wiedervereinigung zweier unangeregter Atome entstehe, aber nur in einem Raume, wo ein merkliches elektrisches Feld vorhanden ist.

Dann ist aber nicht anzunehmen, daß das erwähnte Wasserstoffspektrum in der Korona eine merkliche Rolle spielen könnte: unter den dort herrschenden Bedingungen ist der Wasserstoff vollständig dissoziiert, so daß die Wiedervereinigung der Atome zu Molekülen sehr selten sein muß. Auch müßte dort die Existenz eines genügend starken elektrischen Feldes angenommen werden. Sollte man aber auch nur 1 Volt pro Zentimeter annehmen, so würde sich für $2 \cdot 10^{10}$ cm eine unglaubliche Potentialdifferenz von $2 \cdot 10^{10}$ Volt ergeben; $2 \cdot 10^{10}$ cm bilden aber noch nicht $^1/_3$ des Sonnenradius!

Sollte aber das „blauviolette“ Wasserstoffspektrum einem „Bremsvorgang“ seinen Ursprung verdanken, wie es E. Gehrcke und E. Lau annehmen, so könnte es ebenfalls keinen beträchtlichen Teil der Koronastrahlung ausmachen. Sonst müßte man annehmen, daß ein merklicher Teil des Energieverlustes der Korona durch (von der Sonne ausgehende) Korpuskularstrahlen gedeckt werde. Wir haben aber schon früher gesehen, daß dies anzunehmen nicht möglich ist (I. Teil, § 17 bis 21; II. Teil, § 23 bis 28).

Auch Starks „ultraviolettes“ kontinuierliches Wasserstoffspektrum kann in der Korona keine merkliche Rolle spielen, da es nach A. Carst dem Molekül angehört; in der Korona muß sich aber der Wasserstoff in atomarem Zustand befinden.

Schließlich darf man nicht vergessen, daß die erwähnten kontinuierlichen Wasserstoffspektra eine ganz andere Ausdehnung und eine ganz andere Energieverteilung aufweisen als das kontinuierliche Koronaspektrum.

§ 89. Im Gegensatz zu Ludendorff glaube ich nicht, daß die Helligkeitsverteilung im Spektrum der inneren Korona genau dieselbe ist wie im Photosphärenspektrum (IV. Teil, § 63 f.). Aber immerhin kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die beiden Helligkeitsverteilungen

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 400, 1925.
[2]) Ebenda **35**, 485, 1926.

mehr oder weniger ähnlich sind und demjenigen eines glühenden festen Körpers entsprechen (wenn auch nicht von genau derselben Temperatur). Außerdem zeigt die innere Korona auch noch einige helle Gaslinien, jedoch ist die Strahlung der letzteren nur gering im Vergleich mit der kontinuierlichen Strahlung (I. Teil, § 16).

Wir haben oben gesehen, daß gewöhnliche Gase manchmal recht ausgedehnte kontinuierliche Spektra zeigen. Jedoch ist mir kein einziger Fall bekannt, daß ein Gas bei sehr hoher Temperatur und sehr geringem Druck ein kontinuierliches Spektrum zeigt, welches gegenüber dem Linienspektrum dominierte, und welches dabei in seiner Helligkeitsverteilung auch nur annähernd demjenigen eines glühenden festen Körpers entspräche.

In der inneren Korona befinden sich die Gase fast ausschließlich in atomarem Zustand. Die „freien Weglängen" sind dort natürlich größer und die gegenseitigen Beeinflussungen der Atome geringer als in den tieferen Schichten der Sonnenatmosphäre. Mit anderen Worten: die Atome in der Korona können viel „ungestörter" leuchten als in der Chromosphäre. Wenn also die Korona aus gewöhnlichen Gasen (z. B. aus Wasserstoff) bestehen würde, so hätten wir nicht den geringsten Grund zu erwarten, daß dort ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum gegenüber dem Linienspektrum mehr dominieren sollte als in der Chromosphäre.

Fessenkoffs Untersuchung über die Korona.

§ 90. Will man trotzdem das kontinuierliche Koronaspektrum einem gewöhnlichen Gase zuschreiben, so kann nur noch die Rayleighsche Lichtzerstreuung in Betracht kommen, obgleich auch letztere eine merklich andere Energieverteilung ergeben würde, als tatsächlich beim Koronaspektrum beobachtet wird.

Neuerdings hat B. Fessenkoff, von der Hypothese der Rayleighschen Lichtzerstreuung ausgehend, die Dichte der Korona in 5′ Entfernung von der Photosphäre berechnet. Diese Dichte erweist sich gleich der Dichte des Wasserstoffs unter $0{,}43 \cdot 10^{-5}$ bis $0{,}22 \cdot 10^{-6}$ mm bei 0^0 C [1]).

Ein jedes Gas enthält unter normalen Bedingungen $2{,}7075 \cdot 10^{19}$ Moleküle pro Kubikzentimeter [2]); unter $0{,}22 \cdot 10^{-6}$ mm (bei 0^0 C) kommen etwa $7{,}8375 \cdot 10^9$ Moleküle pro Kubikzentimeter. Wenn man nur ge-

[1]) Astron. Nachrichten **219**, 108, 1923.

[2]) Phys.-chem. Tabellen von Landolt Börnstein, 5. Aufl., S. 799, Berlin 1923.

wöhnliche Gase in Betracht zieht, so ist das Wasserstoffatom das leichteste von allen „Molekülen“; seine Masse beträgt $1{,}662 \cdot 10^{-24}$ g [1]).

Ein Wasserstoffatom wird sicherlich nicht mehr (wahrscheinlich aber weniger) Licht diffus zerstreuen als ein Wasserstoffmolekül. Sollte also die Korona aus atomarem Wasserstoff bestehen, so könnten in 5′ Entfernung von der Photosphäre jedenfalls nicht weniger als $7{,}8375 \cdot 10^9$ Atome im Kubikzentimeter sich befinden. Dann kann aber dort die Dichte nicht kleiner sein als

$$1{,}662 \cdot 10^{-24} \cdot 7{,}125 \cdot 10^9 = 1{,}303 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}.$$

Sollte die Korona aus einem anderen gewöhnlichen Gase oder auch aus molekularem Wasserstoff bestehen, so wäre die Dichte noch größer.

In 5′ über der Photosphäre ist die Anziehungsbeschleunigung gleich $15965\,\mathrm{cm \cdot sec^{-2}}$; das Gewicht eines Kubikzentimeters Gas ist dort also nicht kleiner als $15965 \cdot 1{,}303 \cdot 10^{-14}$ Dyn; in tieferen Schichten wird ein Kubikzentimeter natürlich noch mehr wiegen.

Nun bilden 5′ mehr als $2 \cdot 10^{10}$ cm. Somit drückt an der Basis der Korona auf ein Quadratzentimeter das Gewicht einer Säule von über $2 \cdot 10^{10}$ cm Höhe. Dies Gewicht ist größer als

$$2 \cdot 10^{10} \cdot 15965 \cdot 1{,}303 \cdot 10^{-14} = 4{,}159\ \text{Dyn},$$

also jedenfalls merklich größer als 3 Dyn.

Die Korona sendet der Erde etwa 800000 mal weniger strahlende Energie zu als die Photosphäre. In Wirklichkeit wird die Korona mehr Energie ausstrahlen (die Korona ist ja teilweise verdeckt; auch fällt ein Teil ihrer ausgestrahlten Energie auf die Sonne zurück), aber immerhin wohl sicherlich nicht mehr als 10^{-5} der Photosphärenstrahlung (I. Teil, § 7). Ein Quadratzentimeter der Photosphärenoberfläche strahlt bedeutend weniger als $9 \cdot 10^{10}\,\mathrm{Erg \cdot sec^{-1}}$ aus; davon erhält die Korona weniger als $9 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^5\,\mathrm{Erg \cdot sec^{-1}}$. Der maximale Druck, welchen diese strahlende Energie auf die Koronamasse ausüben kann, ist $\frac{9 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10}} = 3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{Dyn \cdot cm^{-2}}$. Das ist natürlich gänzlich ungenügend, um das Gewicht unserer Gassäule, welches mehr als 3 Dyn beträgt, merklich zu beeinflussen. Im Falle der Rayleighschen Lichtzerstreuung kann also der Strahlungsdruck neben der Gravitation ignoriert werden.

Zu einem ähnlichen Resultat sind wir auch schon früher gekommen, als wir Ch. Fabrys Zahlenwerte benutzten (I. Teil, § 10 f.).

---

[1]) Siehe Anmerkung 2, Seite 539.

Beeinflussung der Gravitation durch ein Bombardement von Korpuskularstrahlen.

§ 91. Wir haben schon früher gesehen, daß die von der Korona ausgestrahlte Energie nicht durch ein Bombardement von Korpuskularstrahlen zum merklichen Teil gedeckt werden kann (I. Teil, § 17 bis 21; II. Teil, § 23 bis 28). Sollte aber nicht wenigstens die Gravitationskraft der Sonne durch ein solches Bombardement merklich beeinflußt werden können?

A. Brester hält es für möglich, daß im Gleichgewicht der Sonnenatmosphäre der durch emporgeschleuderte Elektronen hervorgerufene Druck eine Rolle spielen könne[1]). Auch D. Brunt zieht „the effects of the emission of charged particles" in Betracht[2]), ohne jedoch dabei auf das Quantitative näher einzugehen. Sollte nicht bei der im vorigen Paragraphen erwähnten Gassäule die Gravitation durch ein Elektronenbombardement aufgewogen werden können?

Um diese Frage quantitativ zu untersuchen, müssen wir die tatsächlich vorhandenen Bedingungen etwas vereinfachen und idealisieren.

Wir nehmen an, daß von jedem Quadratzentimeter Photosphärenoberfläche $\mu_0 g$. sec^{-1} Partikelchen in senkrechter Richtung mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 cm . sec^{-1} emittiert werden. Hätten die Partikelchen gar keinen Widerstand (Reibung) bei ihrer Bewegung zu überwinden, so müßte ihre Geschwindigkeit nur infolge der Gravitationswirkung der Sonne abnehmen; in der Entfernung 1′ von der Photosphäre mag sie in solchem Falle v_1 cm . sec^{-1} betragen und die entsprechende Masse der Partikelchen $\mu_1 g$. Da $v_1 < v_0$ ist, so muß auch $\mu_1 < \mu_0$ sein (weil ja bekanntlich die Masse der Elektronen mit abnehmender Geschwindigkeit abnimmt). In Wirklichkeit werden aber die Elektronen beim Passieren durch die Koronagase einen Reibungswiderstand zu überwinden haben, weshalb ihre Geschwindigkeit in der erwähnten Entfernung von der Photosphäre nur v_2 cm . sec^{-1} betragen wird und die entsprechende Masse $\mu_2 g$; natürlich ist $v_2 < v_1$ und $\mu_2 < \mu_1$.

Hätten die Koronagase der Elektronenbewegung keinen Widerstand entgegengesetzt, so würden die von 1 cm^2 Photosphärenoberfläche in 1 sec emittierten Partikelchen nach dem Passieren der 1′ hohen Gasschicht die kinetische Energie $\frac{\mu_1 v_1^2}{2}$ haben. In Wirklichkeit wird ihre kinetische

[1]) A. Brester, Le Soleil, S. 158, La Haye 1924.
[2]) Monthly Not. **78**, 572, 1913.

Energie nur $\frac{\mu_2 v_2^2}{2}$ betragen. Somit hat die von den Elektronen passierte Gasschicht $\frac{1}{2}(\mu_1 v_1^2 - \mu_2 v_2^2)$ Erg absorbiert. Infolgedessen wird sie einen Druck von

$$p = \mu_1 v_1 - \mu_2 v_2 \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \tag{1}$$

erfahren, da der Druck gleich der Änderung der Bewegungsgröße in einer Sekunde ist. Ohne einen Reibungswiderstand wäre $v_1 = v_2$, $\mu_1 = \mu_2$ und daher $p = 0$, was auch selbstverständlich ist.

§ 92. Wir haben oben gesehen (§ 90), daß die Korona von 1 cm² Photosphärenoberfläche weniger als $9 \cdot 10^5$ Erg . sec^{-1} erhalten muß (sonst würde die Korona mehr Energie erhalten als sie ausstrahlt). Die von uns in Betracht gezogene 1′ hohe Schicht ist nur ein Teil der Korona, wird also von jedem Quadratzentimeter Photosphärenoberfläche noch weniger Energie erhalten. Wir können also schreiben

$$\frac{1}{2}(\mu_1 v_1^2 - \mu_2 v_2^2) < 9 \cdot 10^5$$

oder

$$\mu_1 v_1^2 - \mu_2 v_2^2 < 1{,}8 \cdot 10^6. \tag{2}$$

Nun kann man schreiben

$$\mu_1 v_1^2 - \mu_2 v_2^2 = (\mu_1 v_1 - \mu_2 v_2)(v_1 + \alpha),$$

wo

$$\alpha = \frac{\mu_2 v_2 (v_1 - v_2)}{\mu_1 v_1 - \mu_2 v_2}$$

ist. Es ist leicht einzusehen, daß α immer positiv sein muß. Jetzt erhalten wir aus (2):

$$(\mu_1 v_1 - \mu_2 v_2)(v_1 + \alpha) < 1{,}8 \cdot 10^6$$

oder

$$\mu_1 v_1 - \mu_2 v_2 < \frac{1{,}8 \cdot 10^6}{v_1 + \alpha},$$

und erst recht (da α positiv ist):

$$\mu_1 v_1 - \mu_2 v_2 < \frac{1{,}8 \cdot 10^6}{v_1},$$

oder im Hinblick auf (1):

$$p < \frac{1{,}8 \cdot 10^6}{v_1} \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}. \tag{3}$$

Aus (3) sehen wir, daß je größer die Geschwindigkeit der Elektronen ist, desto geringer der von ihnen ausgeübte Druck sein darf (sonst würde die Korona unzulässig viel Energie absorbieren).

Wir haben gesehen, daß unsere 5′ hohe Säule über 3 Dyn wiegen muß; eine Säule von nur 1′ Höhe wird mehr als $\frac{3}{5} = 0{,}6$ Dyn wiegen. Wollten wir dies Gewicht durch ein Elektronenbombardement balancieren, so hätten wir nach (3):

$$0{,}6 < \frac{1{,}8 \cdot 10^6}{v_1},$$

und daher:

$$v_1 < 3 \cdot 10^6 \text{ cm},$$

also erst recht:

$$v_2 < 3 \cdot 10^6 \text{ cm}.$$

Wenn aber die Elektronen schon in 1′ Entfernung von der Photosphäre eine so geringe Geschwindigkeit besitzen, so werden sie sich nicht einmal um 3″ weiter bewegen können, wie dies nicht schwer zu berechnen ist. Die Elektronen werden also die Entfernung 1′ 3″ von der Photosphäre nicht erreichen; die weiteren Koronateile werden vom Elektronenstrom unberührt bleiben.

Sollte man aber z. B. $v_1 = 1{,}8 \cdot 10^{10}$ cm annehmen, so würde nach (3) $p < 10^{-4}$ Dyn . cm^{-2} sein. Dies ist natürlich gänzlich ungenügend, um die Gravitationskraft in unserem Falle (über 0,6 Dyn . cm^{-2}) merklich zu beeinflussen. Dabei ist die Zahl 10^{-4} Dyn . cm^{-2} noch eine ungeheure Übertreibung. Bei der Ableitung von (3) haben wir ja nur vorausgesetzt, daß die Korpuskularstrahlen nicht mehr Energie der Korona zuführen dürfen, als letztere ausstrahlt. In Wirklichkeit wird der Energieverlust der Korona zum weitaus größten Teil durch die Photosphärenstrahlung direkt ersetzt. Die Korpuskularstrahlung kann in der Energiebilanz der Korona eine nur ganz geringe Rolle spielen, wie wir dies bereits früher gesehen haben. Dann wird aber auch in unserem Falle der vom Elektronenbombardement herrührende Druck sehr viel kleiner als 10^{-4} Dyn . cm^{-2} sein; wahrscheinlich ist dieser Druck noch viel kleiner als der Strahlungsdruck.

§ 93. In der von mir vertretenen Elektronengashypothese wird das Gewicht einer jeden Koronaschicht durch den Gasdruck der tiefer gelegenen Schicht aufgewogen. Nun wird nach der kinetischen Theorie der Gasdruck durch Molekularstöße (in unserem Falle Elektronenstöße) verursacht. Von diesem Standpunkt aus könnte man sagen, daß in einer Elektronengaskorona das Gewicht einer jeden Schicht durch ein Elektronenbombardement, welches von der tiefer gelegenen Schicht ausgeht, aufgewogen wird.

Aber selbstverständlich haben A. Brester und D. Brunt gar nicht dies gemeint: nicht „Molekularstöße" der in der Korona herumfliegenden Elektronen hatten sie im Sinn, sondern Elektronen, die von der Photosphäre ausgehen und die Korona mit großer Geschwindigkeit durchsetzen.

R. Emdens Ansichten über die Korona

§ 94. R. Emden nimmt an, daß die Korona aus Wasserstoff bestehe, auf welchen nur die Gravitation wirke. Natürlich müßten dann schon in ganz geringer Entfernung von der Photosphäre unmöglich kleine Dichten sich ergeben. Emden nimmt nun an, daß, wo die Gasdichte sehr gering ist (nach seiner Meinung von etwa 10^{-20} oder $10^{-25}\,g.cm^{-3}$ an), man die gegenseitigen Zusammenstöße der Moleküle ignorieren könne. Die einzelnen Moleküle würden dann um die Sonne nach den Gesetzen der Planetenbewegung rotieren[1]). Diese Verhältnisse müßten natürlich schon in sehr geringer Entfernung von der Photosphäre eintreten.

Nun haben wir (auf Grund von B. Fessenkoffs Untersuchung) gesehen, daß im Falle einer Wasserstoffatmosphäre die Dichte in 5' Entfernung von der Photosphäre mehr als $10^{-14}\,g.cm^{-3}$ betragen müßte (§ 90), d. h. über eine Million mal mehr als Emdens größere Zahl ($10^{-20}\,g.cm^{-3}$). Bei $10^{-14}\,g.cm^{-3}$ ist die „freie Weglänge" kleiner als 1 km; wenn nun die Moleküle mit etwa $400\,km.sec^{-1}$ Geschwindigkeit um die Sonne rotierten, so müßten sie in der Sekunde sehr viele Male miteinander zusammenstoßen. Emdens Korona würde daher schon nach ganz kurzer Zeit zusammenstürzen.

Und sollte Emdens Korona nicht aus Wasserstoff bestehen, sondern aus irgendeinem anderen (hypothetischen) Gase, bei dem die Molekularzusammenstöße ungewöhnlich selten sind, so müßten die Koronamassen dennoch (wenn auch ganz langsam) zur Sonne herabsinken. Die Beobachtung von J. H. Moore zeigt aber das Gegenteil: die Koronamassen bewegen sich von der Sonne weg (IV. Teil, § 83). Auch wäre es nicht leicht, die bekannte strahlenförmige Struktur der Korona zu erklären, wenn die Gasmoleküle der Korona um die Sonne wie Planeten rotieren sollten.

Deshalb glaube ich, daß Emdens Hypothese unhaltbar ist. Übrigens scheint dieselbe von keinem anderen Forscher akzeptiert worden zu sein.

§ 95. Hier sei noch eine neuere Untersuchung Emdens über die Lichtbrechung in den Koronagasen erwähnt[2]). Diese Untersuchung muß

[1]) R. Emden, Gaskugeln, S. 420, Leipzig und Berlin 1907.

[2]) Sitz.-Ber. der math.-phys. Klasse der Bayer. Akad. 1920, S. 387—396.

hier ausführlicher besprochen werden, weil ich mit Emdens Beweisführung und mit seinen Ansichten über die Korona durchaus nicht einverstanden bin.

Emden nimmt an, daß die Korona aus Wasserstoff bestehe, und daß die Gravitation weder durch Strahlungsdruck noch durch ein Elektronenbombardement kompensiert werde; er betrachtet also die Korona als eine reine Gravitationsatmosphäre (seine frühere Hypothese, daß die Koronamoleküle um die Sonne wie Planeten rotieren, wird diesmal nicht erwähnt). Natürlich ergibt sich unter solchen Bedingungen ein ganz enormer Dichteabfall (welcher, wie hier bemerkt sein soll, allen Beobachtungen widerspricht): in der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre muß die Dichte von der Größenordnung $10^{-1000}\,\mathrm{g\,.\,cm^{-3}}$ sein. Selbstverständlich können Gase von solcher Dichte keine merkliche Lichtbrechung ergeben. Auf diese Weise glaubt Emden bewiesen zu haben, daß der Einsteineffekt nicht durch Refraktion in einer normal geschichteten Sonnenatmosphäre erklärt werden kann.

Ich habe seinerzeit darauf hingewiesen, daß eine Dichte von $10^{-1000}\,\mathrm{g\,.\,cm^{-3}}$ in der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre eine geometrische Unmöglichkeit ist (weil bei so geringer Gasdichte die gegenseitigen Abstände der Moleküle sehr viel größer sein müßten als der Durchmesser der ganzen Korona), und daß eine Koronatheorie, die zu solchen Dichten führt, falsch sein muß [1]).

Emden erwidert, daß die Dichte $10^{-1000}\,\mathrm{g\,.\,cm^{-3}}$ keine physikalisch wohldefinierte Größe bedeuten solle, sondern nur, daß in der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre die Dichte praktisch verschwindend klein sei. Er weist auf die „tausendfach bewährte" barometrische Höhenformel hin, welche für sehr große Entfernungen von der Erde ebenfalls zu ungeheuer kleinen Dichten führt; deshalb dürfe man aber doch die barometrische Höhenformel nicht für falsch erklären. Auch bestreitet Emden überhaupt, daß $10^{-1000}\,\mathrm{g\,.\,cm^{-3}}$ eine für die Korona geometrisch unmögliche Dichte sei. Er sagt, daß die geringste Dichte in einer Kugelschale dadurch bestimmt ist, daß sich dort nur ein einziges Molekül befindet. Ein gegenseitiger Abstand zweier Moleküle komme dann überhaupt nicht in Betracht. Dies gilt für ein ruhendes Molekül. Nimmt man diese jedoch wie Gasteilchen umherschwirrend an, so könne man nur sagen, daß die Dichte zwischen diesem kleinsten Werte und dem Werte Null abwechselt. Wenn aber, wie üblich, bei der

[1]) Astron. Nachrichten **215**, 197—200, 1922.

Bildung der Dichte noch über die Zeit gemittelt wird, so könne man über die Dichte überhaupt gar nichts aussagen [1]).

Alle diese Einwände Emdens muß ich jedoch zurückweisen. Nehmen wir beispielsweise den Koronateil, welcher zwischen 1 und $1^1/_2$ Sonnenradien von der Photosphäre entfernt liegt. Das Volumen dieses Raumes beträgt etwa $1{,}0726 \cdot 10^{34}\,\mathrm{cm}^3$. Sollte sich in diesem Raume nur ein einziges Wasserstoffatom (dessen Masse $1{,}662 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{g}$ ist) befinden, so wären wir berechtigt zu sagen, daß die mittlere Dichte unseres Raumes gleich

$$1{,}662 \cdot 10^{-24}/1{,}0726 \cdot 10^{34} = \text{etwa } 1{,}55 \cdot 10^{-58}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$$

ist. Sollte statt dessen nur ein einziges Elektron sich dort befinden, so wäre die durchschnittliche Dichte unseres Raumes immerhin noch größer als $7 \cdot 10^{-62}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$. Aber dann würden wir auch mit keiner photographischen Platte irgendwelche Spur der Korona weiter als ein Sonnenradius von der Photosphäre wahrnehmen können. In Wirklichkeit muß daher unser Raum in jedem Moment sehr viele Atome (oder Elektronen) enthalten. Dann aber ist $10^{-1000}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ eine für unseren Raum geometrisch unmögliche Größe: da ja unser Raum niemals „leer steht", sondern in jedem Moment eine große Anzahl von Atomen oder Elektronen enthält, so muß die durchschnittliche Dichte viel größer als $7 \cdot 10^{-62}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ sein; die Atome oder Elektronen mögen dabei still stehen, oder sich wie sie wollen bewegen.

Wenn aber $10^{-1000}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ keine wohldefinierte Größe bedeuten soll, sondern nur, daß die Dichte verschwindend klein sei, so bin ich dennoch mit Emdens Beweisführung nicht einverstanden. Ich gebe zwar zu, daß der Einsteineffekt nicht durch Refraktion in gewöhnlichen Gasen zu erklären ist [2]), aber Emdens Beweisführung halte ich trotzdem für unrichtig.

Bezeichnen wir die Dichte an der Koronabasis durch ϱ_0 und in der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre durch ϱ, so können wir schreiben: $\varrho = \alpha\,\varrho_0$. Nun ist nach Emden ϱ darum sehr klein, weil α von der Größenordnung 10^{-1000} sein soll, oder jedenfalls ein verschwindend kleiner Bruch. Ich aber behaupte, daß ϱ darum sehr klein ist, weil ϱ_0 klein ist; dagegen ist α nach meiner Meinung gar nicht besonders klein: wohl kaum kleiner als 10^{-2}.

---

[1]) Astron. Nachrichten **215**, 397—400, 1922.

[2]) Dazu müßte die Dichte der Koronagase in der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre etwa $10^{-8}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ betragen; eine so große Dichte st nicht nur für die Korona, sondern sogar für die Chromosphäre ganz unzulässig.

Nach B. Fessenkoff muß im Falle der Rayleighschen Lichtzerstreuung[1]) in 5′ Entfernung von der Photosphäre die Dichte mehr als 10^{-14} g . cm^{-3} betragen (§ 90). Dagegen ergeben Emdens Formeln schon für sehr viel kleinere Entfernungen viel geringere Dichten. Daraus folgt, daß Emdens Voraussetzung, die Korona sei eine reine Gravitationsatmosphäre und bestehe dabei aus Wasserstoff, unmöglich richtig sein kann. Emden müßte entweder annehmen, daß die Gravitation durch Strahlungsdruck (oder durch andere Kräfte) nahezu aufgewogen sei, oder, wenn das nicht geht, überhaupt die Wasserstofftheorie der Korona aufgeben und zur Elektronengastheorie übergehen. In beiden Fällen würde Emden eine Polytrope von einer niedrigen Klasse n erhalten und einen relativ geringen Dichte- und Helligkeitsabfall (wie er auch tatsächlich beobachtet wird).

Was die barometrische Höhenformel anbetrifft, so können wir ihre Richtigkeit bei sehr großen Höhen nicht ebensogut kontrollieren wie die Richtigkeit der verschiedenen Koronatheorien bei der Korona. Die barometrische Höhenformel wird abgeleitet unter der Annahme, daß die irdische Atmosphäre aus gewöhnlicher Luft besteht. Ob diese Annahme auch bei sehr großen Höhen richtig ist, mag dahingestellt sein. Es ist jedenfalls eine recht verbreitete Meinung, daß die höchsten Schichten der irdischen Atmosphäre aus Wasserstoff bestehen. Dann freilich müßte unsere barometrische Formel für solche Höhen als gröblich falsch betrachtet werden (während sie für geringere Höhen unzweifelhaft richtig ist).

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß K. Schwarzschild beim Referieren der „Gaskugeln“ von Emden mit den Ansichten des letzteren über die Korona ebenfalls nicht einverstanden war: „Ferner scheint es mir nicht möglich, das Turnersche Gesetz der Helligkeitsverteilung der Korona ... durch eine Gasverteilung zu erklären, die nur dem Gasdruck und der Schwere folgt und natürlich nach außen nicht an Temperatur zunimmt. Die Dichteabnahme wird zu rapide. Auch wenn man das Aufhören der Gasgesetze und das Beschreiben freier Kegelschnitte durch die Moleküle in den äußeren Teilen berücksichtigt, wird die Dichteabnahme nicht genügend verringert. Hier müssen andere Kräfte im Spiele sein“ [2]).

---

[1]) Und wie sollte man bei einer Wasserstoffkorona das ausgedehnte kontinuierliche Spektrum anders erklären können?

[2]) Vierteljahresschr. d. Astron. Gesellsch. **43**, 53, 1908.

Schlußfolgerungen.

§ 96. Unter gewissen Umständen können gewöhnliche Gase ausgedehnte kontinuierliche Spektra zeigen, aber nicht unter den Bedingungen, wie sie in der Korona herrschen. Wenn die Korona aus gewöhnlichen Gasen bestehen sollte, so könnte ihr ausgedehntes kontinuierliches Spektrum nur durch Rayleighsche Lichtzerstreuung erklärt werden. Doch im Falle der Rayleighschen Lichtzerstreuung würde die spektrale Helligkeitsverteilung nicht mit der tatsächlich beobachteten übereinstimmen. Auch könnte dann die Gravitationskraft weder durch Strahlungsdruck noch durch ein Elektronenbombardement kompensiert werden. Wollte man die Gravitation durch ein Bombardement von Korpuskularstrahlen aufwiegen, so würde man dadurch sehr viel mehr Energie der Korona zuführen als letztere ausstrahlt. Auch R. Emdens Hypothese, daß die Koronamoleküle um die Sonne wie Planeten rotieren, muß zurückgewiesen werden. Somit gibt es im Falle der Rayleighschen Lichtzerstreuung nichts, was die Gravitation merklich beeinflussen könnte. Dann müßte aber der Dichte- und Helligkeitsabfall so enorm groß sein, daß die Korona schon in ganz kleiner Entfernung vom Sonnenrande unsichtbar wäre. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß die Korona unmöglich aus gewöhnlichen Gasen (z. B. aus Wasserstoff) bestehen kann.

30. Juni 1926.

Zur Gitterdynamik des Schmelzvorganges.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

(Stuttgarter Habilitationsschrift.)

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1926.)

Es wird ein primitives Bild des Schmelzvorganges in einem binären, polaren Kristall entworfen, das im wesentlichen darin besteht, daß man die ungeordnete Wärmebewegung durch eine Schwingung zweier in sich starrer „Teilgitter" des Kristalls, z. B. aller positiven Ionen einerseits, und aller negativen Ionen andererseits, ersetzt. Das gegenseitige Potential der beiden Teilgitter ist periodisch in ihrer Verschiebung gegeneinander[1]), und allein aus dieser Eigenschaft läßt sich schon eine Anzahl charakteristischer Züge des Schmelzvorganges ableiten. Durch einen einfachen Ansatz für das periodische Potential lassen sich eine Reihe von Größen, wie Schmelztemperatur, Schmelzwärme, ultrarote Eigenfrequenz, spezifische Wärme, in Beziehung zu einer für den betreffenden Kristallbau und das Kraftgesetz der mitwirkenden Atome charakteristischen Energiegröße A setzen. Die Elimination von A aus mehreren derartigen Beziehungen liefert dann quantitative Zusammenhänge zwischen experimentell zugänglichen Größen, die zum Teil auf schon bekannte Gesetze (Richardssche Regel; Lindemannsche Formel) führen. Alle abgeleiteten Beziehungen werden durch die Erfahrung mit einer gewissen Näherung bestätigt.

I. Mechanisches Bild des Schmelzvorganges. Wir kennen zwei Extremzustände der Materie, die sich durch ihre physikalische Einfachheit der theoretischen Behandlung besonders zugänglich erwiesen haben: den idealen festen Körper als Grenzzustand bei extrem tiefen und das ideale Gas als Grenzzustand bei extrem hohen Temperaturen. Vollkommene Vorherrschaft der ordnenden Atomkräfte charakterisiert den einen Fall, vollkommene Vorherrschaft der ordnungszerstörenden Temperaturbewegung den anderen. Alle wirklichen Zustände der Materie ergeben sich aus dem Wettstreit dieser beiden Wirkungen und bieten ihrer atommechanischen Deutung um so größere Schwierigkeiten, je weiter sie sich von dem zugehörigen Idealzustand entfernen. Der Schmelzvorgang muß dabei als Grenzlinie gelten zwischen den überwiegend geordneten Zuständen — Kristall — und den überwiegend ungeordneten Zuständen — Flüssigkeit und Gas. Die Zustände in der Umgebung des Schmelzpunktes — Kristall unmittelbar unterhalb seines Schmelzpunktes, und Flüssigkeit unmittelbar oberhalb ihres Erstarrungspunktes — sind von beiden Idealzuständen der Materie so weit entfernt,

[1]) Auf Grund einer ähnlichen Vorstellung hat neuerdings J. Frenkel (ZS. f. Phys. **37**, 572, 1926) die Frage der Elastizitätsgrenze für Schubspannung im Kristall behandelt.

daß man nicht erwarten darf, eine auch nur annähernd so exakte atommechanische Beschreibung durchführen zu können, wie dies bei den Idealzuständen möglich ist. Es soll aber im folgenden gezeigt werden, daß man durch eine außerordentliche Idealisierung der Verhältnisse eine atommechanische Deutung des Schmelzvorganges geben kann, die trotz ihrer starken Idealisierung eine Reihe von Erfahrungstatsachen richtig wiedergibt.

Zunächst können wir ganz ohne Idealisierung uns den Schmelzvorgang so vorstellen: Bei sehr tiefer Temperatur führen merklich alle Atome (unter „Atome" seien hier auch die Ionen eines Ionengitters verstanden) im Kristallgitter nur sehr kleine Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Mit steigender Temperatur wachsen die Amplituden dieser Schwingungen und infolge der statistischen Energieverteilung unter den Atomen wird es solche mit besonders großer Amplitude geben, die nicht mehr in ihre alte Ruhelage zurückkehren, sondern in die Ruhelage eines anderen Atoms, das entweder mit dem ersten seinen Platz tauscht, oder seinerseits wieder ein weiteres Atom aus seiner Ruhelage verdrängt. Wir wollen ein solches Atom, das infolge seiner besonders großen kinetischen Energie nicht in seine alte Ruhelage zurückkehrt, „geschmolzen" nennen. Infolge der statistischen Energieverteilung gibt es bei jeder Temperatur solche geschmolzene Atome, wenn auch im allgemeinen außerordentlich wenig. Aus der Größenordnung der elektrischen Ionenleitfähigkeit und der daraus berechenbaren Selbstdiffusionskonstanten[1]) kann man abschätzen, daß z. B. im NaCl-Kristall bei Zimmertemperatur auf mehr als 10^{17} Atome erst ein geschmolzenes kommt.

Die Anzahl der geschmolzenen Atome steigt außerordentlich rasch mit der Temperatur, und wenn ein gewisser Bruchteil aller Atome geschmolzen ist, können die übrigen die Ordnung des Kristallgitters nicht mehr aufrechterhalten: Der Stoff geht in den flüssigen Zustand über. Welcher Bruchteil der Atome zum Eintreten des allgemeinen Schmelzens schon geschmolzen sein muß, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Wir werden nachher das Fehlen dieses Bestimmungsstückes durch eine andersartige Betrachtung ersetzen.

Um nun den Temperaturschwingungen der Atome und den Bedingungen für das Eintreten des Schmelzens, d. h. der möglichen Verschiebung von Atomen im Kristallgitter, rechnerisch beizukommen, wollen wir die wirklichen Verhältnisse so weit idealisieren, daß die $3N$ Freiheits-

[1]) Über die Berechnung der Selbstdiffusionskonstanten aus der elektrischen Leitfähigkeit s. Hevesy, Wiener Ber. **132** [2a], 1920.

grade des aus N Atomen bestehenden Kristallgitters in einen einzigen zusammenschrumpfen. Dies läßt sich auf zwei Wegen erreichen. Entweder wir betrachten die Bewegung eines einzelnen, herausgegriffenen Atoms (bzw. eines starr gedachten Komplexes einiger weniger benachbarten Atome) gegenüber dem vollständig in Ruhe gedachten übrigen Gitter. Oder wir fassen gleich das ganze Gitter ins Auge, reduzieren aber die Freiheitsgrade dadurch, daß wir das Gitter in zwei je in sich starre Teilgitter zerlegen, die gegeneinander schwingen können. Bei Ionengittern, die in erster Linie betrachtet werden sollen, bietet sich als Teilgitter ohne weiteres die Gesamtheit aller positiven und die Gesamtheit aller negativen Ionen. Die noch verbleibenden drei Freiheitsgrade reduzieren wir auf einen einzigen, indem wir lineare Schwingungen in einer von vornherein festgelegten Richtung annehmen.

Wir wählen hier den zweiten Weg, und es soll nachher gezeigt werden, daß der erste im wesentlichen zum selben Ergebnis führt.

Wir betrachten zunächst das rein mechanische Verhalten zweier, in sich starrer, ineinandergestellter Gitter. Die Verschiebungen des einen Gitters gegen das andere, von der Gleichgewichtslage aus gerechnet, seien nach drei beliebigen Richtungen x, y, z. Dann hat das gegenseitige Potential der beiden Gitter ein Minimum für x, y und z gleich Null. Weitere Minima, und zwar vom selben Absolutwert, sind natürlich auch für alle Wertetripel x, y, z vorhanden, die eine Deckoperation des einen Teilgitters bedeuten, d. h. die das immer unendlich gedachte Teilgitter bei der Verschiebung in eine kongruente Lage bringen. Bei einer solchen „Deckverschiebung“ geht das Potential also von einem Minimum über ein Maximum (das bei manchen Deckverschiebungen auch unendlich sein kann, wenn nämlich der betreffenden Verschiebung die Teilchen des anderen Teilgitters im Wege stehen) wieder zu einem Minimum.

Es ist bei dieser Verschiebung eine Energieschwelle zu überwinden, deren Höhe wir mit A bezeichnen wollen. Die Überwindung dieser Energieschwelle durch die kinetische Energie der Teilgitter soll mit dem Schmelzen des Kristalls in engen Zusammenhang gebracht werden.

Aus den unendlich vielen Deckverschiebungen wählen wir die aus, die die niedrigste Energieschwelle A aufweist; denn diese wird für den Schmelzvorgang in erster Linie in Betracht kommen. Beim Na–Cl-Typ z. B. ist diese Verschiebung, wenn man das Na-Gitter und das Cl-Gitter als Teilgitter betrachtet, eine Verschiebung längs einer der sechs Würfelflächendiagonalen (Oktaederkanten), da für eine Verschiebung

sowohl längs der Würfelkante als auch längs der Körperdiagonalen $A = \infty$ wird.

Nennen wir die Koordinate in Richtung der Deckverschiebung mit der niedersten Energieschwelle u, so wird das gegenseitige Potential der Teilgitter für eine solche Verschiebung eine periodische Funktion von u.

$$P = f(u) \tag{1}$$

Den Nullpunkt von P legen wir in den Gleichgewichtszustand $u = 0$.

Wir berechnen nun die zeitlich mittlere kinetische Energie $\overline{L}$ unseres Systems in Funktion seiner Gesamtenergie E. Alle Energien sollen auf 1 Mol bezogen sein.

Es ist die kinetische Energie, wenn der gemeinsame Schwerpunkt der beiden Teilgitter mit den Atomgewichten M_1 und M_2 in Ruhe bleiben soll:

$$L = \frac{\mu}{2}\dot{u}^2 = E - P = E - f(u), \tag{2}$$

wo μ die resultierende Masse bedeutet

$$\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right),$$

daraus:

$$\dot{u} = \sqrt{\frac{2}{\mu}(E - f(u))},$$

$$dt = \frac{du}{\sqrt{\frac{2}{\mu}(E - f(u))}},$$

$$\overline{L} = \frac{\int L\,dt}{\int dt} = \frac{\int \sqrt{E - f(u)}\,du}{\int \frac{du}{\sqrt{E - f(u)}}} = \varphi(E). \tag{3}$$

Die Integrale sind dabei über eine volle Periode der Geschwindigkeit $\dot{u}$ zu erstrecken.

Die zweite große Schematisierung besteht nun darin, auf das betrachtete, vollkommen geordnete Kristallmodell die Prinzipien der vollkommenen Unordnung anzuwenden, d. h. die mittlere kinetische Energie $\overline{L}$ mit dem $n \cdot \frac{3R}{2}$-fachen der absoluten Temperatur T und die Gesamtenergie E mit der inneren Energie U des Kristalls zu identifizieren. n ist dabei die Anzahl Atome im Molekül.

Durch die Gleichsetzung

$$\bar{L} = n \cdot \frac{3R}{2} \cdot T$$

verzichten wir auf das Gebiet der Quanten, d. h. wir schließen, kurz ausgedrückt, alle Stoffe von der Betrachtung aus, die beim Schmelzpunkt das Dulong-Petitsche Gesetz noch nicht genügend erfüllen.

Wir erhalten jetzt aus (3) die Beziehung zwischen Temperatur und innerer Energie:

$$T = \frac{2}{3nR} \cdot \frac{\int \sqrt{U - f(u)}\, du}{\int \frac{du}{\sqrt{U - f(u)}}} = \frac{2}{3nR} \varphi(U), \tag{4}$$

die berechenbar wird, sobald man die Funktion $f(u)$ kennt, die einerseits vom Kristallbau, andererseits von den Kraftgesetzen der beteiligten Atome abhängt, deren Kenntnis beim heutigen Stand unseres Wissens für eine Berechnung von $f(u)$ noch nicht genügend entwickelt ist.

Wir helfen uns durch eine weitere Idealisierung, indem wir für $f(u)$ die einfachste mögliche Funktion setzen, nämlich

$$f(u) = A \sin^2 \frac{\pi u}{s}, \tag{5}$$

wo A die schon oben erwähnte Schwellenenergie und s die Verschiebung ist, die das Gitter wieder mit sich selbst zur Deckung bringt. Die Benutzung der Funktion (5) ist deswegen nicht allzu bedenklich, weil eine relativ große Änderung im Verlauf von f nur eine relativ kleine Änderung im Verlauf von φ bewirkt, und insbesondere die charakteristischen Eigenschaften der Funktion φ für jedes mögliche f auftreten.

Wir erhalten nun aus (3) und (4):

$$\varphi(U) = \frac{\int \sqrt{U - A \sin^2 \frac{\pi u}{s}}\, du}{\int \frac{du}{\sqrt{U - A \sin^2 \frac{\pi u}{s}}}}.$$

Oder, wenn

$$\frac{\pi u}{s} = v \quad \text{und} \quad \frac{A}{U} = k^2$$

gesetzt wird,

$$\left.\begin{aligned} \varphi(U) &= U\,\frac{\int_0^{\arcsin 1/k}\sqrt{1-k^2\sin v}\,dv}{\int_0^{\arcsin 1/k}\frac{dv}{\sqrt{1-k^2\sin^2 v}}} \quad \text{für } k^2>1 \\ \varphi(U) &= U\,\frac{\int_0^{\pi/2}\sqrt{1-k^2\sin^2 v}\,dv}{\int_0^{\pi/2}\frac{dv}{\sqrt{1-k^2\sin^2 v}}} \quad \text{für } k^2<1 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die verschiedenen Integrationsgrenzen für $k^2>1$ und $k^2<1$ rühren daher, daß wir für $k^2>1$ $(U<A)$ noch Schwingungen haben und bis zum Umkehrpunkt der Schwingungen integrieren müssen, während die monotone Bewegung für $k^2<1$ $(U>A)$ eine Integration bis zum Energiemaximum $\left(u=\frac{s}{2};\ v=\frac{\pi}{2}\right)$ verlangt.

Für die Auswertung formen wir zweckmäßig die erste der Gl. (6) noch um in:

$$\varphi(U) = A\left\{\frac{\int_0^{\pi/2}\sqrt{1-\frac{1}{k^2}\sin^2 v}\,dv}{\int_0^{\pi/2}\frac{dv}{\sqrt{1-\frac{1}{k^2}\sin^2 v}}}+\frac{1}{k^2}-1\right\} \tag{6a}$$

Es sind jetzt in den Formeln nur noch vollständige elliptische Integrale erster und zweiter Gattung enthalten, die wir mit $K(k)$ und $E(k)$ bezeichnen[1]). Dann schreibt sich (6):

$$\left.\begin{aligned} \varphi(U) &= A\left\{\frac{E\left(\frac{1}{k}\right)}{K\left(\frac{1}{k}\right)}+\frac{1}{k^2}-1\right\} && (k^2>1) \\ \varphi(U) &= A\,\frac{1}{k^2}\cdot\frac{E(k)}{K(k)} && (k^2<1) \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

[1]) Tabuliert z. B. in Jahnke-Emde, Funktionentafeln S. 68.

Oder zusammengefaßt:

$$\varphi(U) = A\,\psi\left(\frac{1}{k^2}\right) = A\,\psi\left(\frac{U}{A}\right),$$

und mit (4):

$$\frac{T}{A} = \frac{2}{3\,n\,R}\,\psi\left(\frac{U}{A}\right), \tag{8}$$

wo die Funktion ψ jetzt aus (7) leicht auszuwerten ist.

Man erhält für die dimensionslose Funktion $\psi(q)$, wenn man für $\frac{U}{A} = \frac{1}{k^2}$ die Bezeichnung q einführt, die in Fig. 1 dargestellte Kurve mit einer bis auf Null herabreichenden scharfen Spitze für $q = 1$. Die

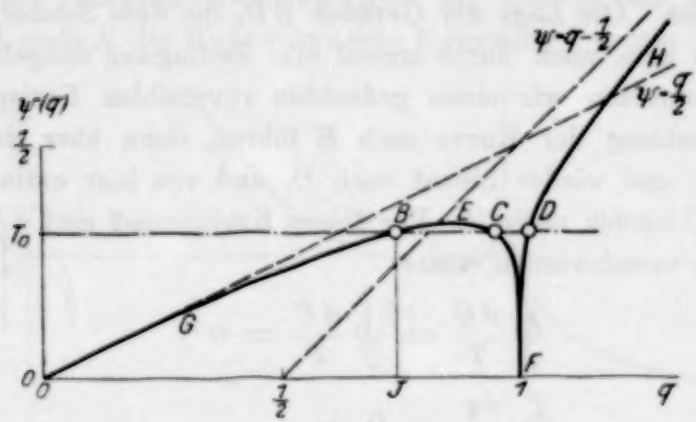


Fig. 1.

Kurve gleicht sich für kleine q der Geraden $\psi = \frac{q}{2}$, für sehr große q der Geraden $\psi = q - \frac{1}{2}$ an.

Die mechanische Diskussion der Kurve ist sehr plausibel. Für kleine Schwingungen ist die mittlere kinetische Energie gleich der halben Gesamtenergie $\left(\psi = \frac{q}{2}\right)$. Bei $q = 1$, wo die kinetische Energie gerade ausreicht, das System auf das Maximum der potentiellen Energie zu bringen, ist die zeitlich mittlere kinetische Energie Null, da das System im Grenzfall unendlich lange auf diesem Energiemaximum verweilt, wo es die Geschwindigkeit Null besitzt. Für $q > 1$ endlich tritt eine monotone Bewegung des Systems ein; der „Potentialbuckel" ist überwunden, und für sehr großes q ist die mittlere kinetische Energie gleich der Gesamtenergie, vermindert um die bis dahin konstant $= \frac{1}{2}$ gewordene mittlere potentielle Energie.

Wenn wir nun die Kurve Fig. 1 vom thermischen Standpunkt aus betrachten, so ist $\psi(q)$ ja im wesentlichen die Temperatur, q im wesent-

lichen die innere Energie. Wir sehen, daß nach dieser Anschauung zu einer bestimmten Temperatur T_0 drei verschiedene Zustände B, C und D der Materie gehören würden, die sich durch ihre innere Energie unterscheiden. Der Zustand C ist physikalisch unmöglich, da bei ihm eine Wärmezufuhr mit einer Temperaturabnahme verbunden wäre. Von den beiden anderen Zuständen werden wir B der festen Phase und D der flüssigen Phase zuordnen, da bei B die Bewegung unseres Systems noch eine schwingende, an eine feste Ruhelage gebundene, bei D aber schon eine monotone ist.

Wir wissen nun aber, daß die feste und flüssige Phase nur bei einer ganz bestimmten Temperatur, dem Schmelzpunkt T_{sm}, gleichzeitig existieren können. Die Lage der Geraden BD, die dem Schmelzpunkt entspricht, muß also noch durch irgend eine Bedingung festgelegt werden.

Dazu benutzen wir einen gedachten reversiblen Kreisprozeß, den wir von B entlang der Kurve nach E führen, dann über das instabile Stück ECF, und wieder hinauf nach D, und von hier entlang der Geraden über C zurück nach B. Für diesen Kreisprozeß muß die Änderung der Entropie verschwinden, also:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dU}{T} = 0 \text{ [1]}$$

oder

$$\oint \frac{dq}{\psi(q)} = 0. \tag{9}$$

Nach dieser Forderung läßt sich die Lage der Geraden BD leicht graphisch ermitteln, indem man die Kurve $1/\psi$ aufzeichnet und durch sie eine horizontale Gerade legt, die oben und unten gleiche Flächen abschneidet (Fig. 2). Es sei hier die starke formale Analogie hervorgehoben, die zwischen den hier entwickelten Vorstellungen einerseits und der Festlegung des Siedepunktes aus den van der Waalsschen (oder anderen) Isothermen andererseits besteht. Hier wie dort haben wir eine Kurve, die zunächst auf drei mögliche Zustände hindeutet, von denen der mittlere physikalisch unmöglich ist. Das unmögliche Kurvenstück wird durch eine Gerade ersetzt, deren Lage dort durch den bekannten Maxwellschen Kreisprozeß aus der Forderung konstanter innerer Energie, hier durch einen analogen Kreisprozeß aus der Forderung konstanter Entropie festgelegt wird. Der Unterschied entspricht vollständig der Tatsache, daß wir dort ein $p - v$-Diagramm, hier ein $U - T$-Diagramm für die Festlegung des Umwandlungspunktes verwenden.

[1]) $dQ = dU$, weil von einer Volumenänderung abgesehen wird.

Es soll nun noch kurz gezeigt werden, zu welchem Ergebnis der erste der anfangs angedeuteten Wege zur Verringerung der Freiheitsgrade geführt hätte. Wir denken uns dazu das ganze Gitter starr, mit Ausnahme von zwei (oder einigen wenigen) Atomen, die ihre Plätze wechseln sollen. Es soll sich z. B. um gleichartige Atome handeln, so daß nach dem Platzwechsel der Zustand des Gitters mit dem Anfangszustand gleichwertig ist. Dann wird bei der Verschiebung der Atome, die zum Platzwechsel führt, auch eine Energieschwelle A des Potentials der verschobenen Atome gegen die Gitter überschritten werden müssen. Wir können jetzt für die einzelnen Atome genau dieselbe Überlegung durchführen, die wir vorher auf das ganze Gitter anwandten. Wir müssen nur statt den relativen Atomgewichten M_1 und M_2 die absoluten m_1 und m_2 und statt R die Bolzmannsche Konstante k setzen und erhalten

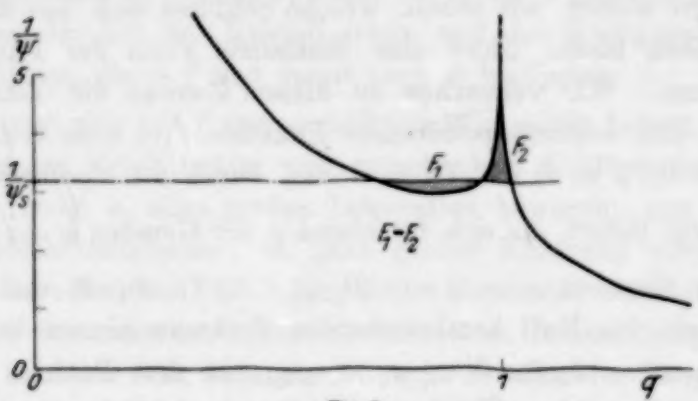


Fig. 2.

dann für jedes einzelne Atompaar eine Kurve wie in Fig. 1. Durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl erhalten wir dann für das Mol genau dieselben Ergebnisse wie nach der zweiten Methode.

Es besteht natürlich zwischen den beiden Vorstellungen ein wesentlicher, begrifflicher Unterschied, der sich physikalisch darin äußern würde, daß die Funktion $f(u)$ in beiden Fällen etwas verschieden wäre. Dieser Unterschied fällt durch die Verwendung der fingierten Funktion $f(u) = A \sin^2 \frac{\pi u}{s}$ weg und kann sich höchstens noch in einer Verschiedenheit der Konstanten A und s äußern.

II. Spezifische Wärme, Schmelzpunkt und Schmelzwärme. Die thermische Interpretierung der Fig. 1, in der wir uns nun die Lage der Geraden BCD durch die Bedingung (9) festgelegt denken, führt uns dazu, den gebrochenen Linienzug

$$\widehat{OGB} \rightarrow \overline{BCD} \rightarrow \widehat{DH}$$

als die der Wirklichkeit entsprechende Beziehung zwischen Temperatur und innerer Energie, oder genauer zwischen $\frac{3nR}{2} \cdot \frac{T}{A}$ und $\frac{U}{A}$ aufzufassen.

Wir werden also die Steigung der Kurve im wesentlichen als die reziproke spezifische Wärme C_v (Molekularwärme), die Ordinate (BJ) der Schmelzgeraden als die Schmelztemperatur, und die Strecke (BD) als die Schmelzwärme pro Mol deuten:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3nR}{2} \cdot \frac{1}{\frac{d\psi}{dq}}, \tag{10}$$

$$T_{sm} = \frac{2A}{3nR}(BJ), \tag{11}$$

$$\varrho = A.(BD). \tag{12}$$

Zunächst wollen wir sehen, welche Schlüsse sich aus diesen Gleichungen ziehen lassen, ohne eine bestimmte Form der Funktion $f(u)$ vorauszusetzen. Wir vermerken zu diesem Zwecke die Tatsache, daß jede stetige und endliche periodische Funktion $f(u)$ ohne Nebenmaxima, die für $u = 0$, $f = 0$ und $f' = 0$ hat, durch die Operation (4) eine Funktion $\psi(q)$ liefert, die sich für kleine q der Geraden $\psi = \frac{q}{2}$, für sehr große q der Geraden $\psi = q - c$ $(0 < c < 1)$ anpaßt und außerdem für $q = 1$ ein bis Null herabreichendes Spitzenminimum besitzt, also eine Gerade $\psi = \psi_0$ für $0 < \psi_0 < \psi_{max}$ in drei Punkten schneidet. Die bisher gebrauchten Überlegungen lassen sich also auch auf eine solche allgemeinere Funktion ψ ausdehnen, und insbesondere behalten die Gleichungen (10) bis (12) ihre Gültigkeit, wenn wir unter A das Maximum der allgemeineren Funktion $f(u)$ und unter B, D und J die der Fig. 1 sinngemäß entsprechenden Punkte der zugehörigen allgemeineren Funktion $\psi(q)$ verstehen.

Da auch für die allgemeinere Funktion

$$\lim_{q=0}\left(\frac{d\psi}{dq}\right) = \frac{1}{2}$$

ist, erhalten wir aus (10) für die Molekularwärme bei niederen Temperaturen:

$$C = 3nR,$$

wie dies ja nicht verwunderlich ist, da wir das Quantengebiet von vornherein ausgeschlossen haben, also uns auch diese „niederen" Temperaturen schon so hoch denken müssen, daß das Dulong-Petitsche Gesetz bereits erfüllt ist.

Bei wesentlich höheren Temperaturen bekommen wir aber Abweichungen vom Werte $3nR$ in dem Maße, wie $\frac{d\psi}{dq}$ vom Werte $\frac{1}{2}$ abweicht. Dies sind die bekannten Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz für hohe Temperaturen, die auch schon bisher als Folge der Abweichungen der Atomschwingungen vom harmonischen Oszillator gedeutet wurden[1]) und hier in besonders einfacher und durchsichtiger Weise in diesem Lichte erscheinen.

Aus den Gleichungen (11) und (12) erhalten wir:

$$\frac{\varrho}{nT_{sm}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(BD)}{(BJ)} \cdot R = k_1. \tag{13}$$

Die Konstante k_1 ist nur von der Form der Funktion ψ abhängig, also nur von der Art des Kristallgitters und des Kraftgesetzes der es bildenden Atome, die ja f und damit auch ψ bestimmen.

Da aber ψ sich mit f nur verhältnismäßig wenig ändert, so wird k_1 für verschiedene Kristallgitter und verschiedene Kraftgesetze (die sich wohl selbst nicht in allzu großen Intervallen bewegen), nur wenig verschiedene Werte annehmen. In ganz grober Näherung wird das Verhältnis der atomaren (bei Verbindungen der durch die Atomzahl geteilten molekularen) Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur für alle Körper konstant sein, und zwar strenger konstant für Körpergruppen, die ähnlichen Kristallbau und ähnliche Atomkraftgesetze haben.

Der erste Teil dieses Resultates ist eine empirische Faustregel, die schon 1897 von J. H. Richards[2]) für Metalle mit der Konstanten $k_1 = 2{,}1$ aufgestellt wurde, und die der bekannten Troutonschen Regel für den Siedepunkt entspricht. Ansätze zur theoretischen Deutung dieser Regel finden sich schon bei F. A. Lindemann[3]) und E. Grüneisen[4]).

Während wir die bisherigen Ergebnisse schon aus der allgemeinen Annahme über die Funktion f erhalten, daß f eine stetige, endliche, periodische Funktion ohne Nebenmaxima ist, führt die Einführung von $f(u) = A \sin^2 \frac{\pi u}{s}$ zu weitergehenden Resultaten. Wenn wir zunächst bei der Schmelzwärme bleiben, so können wir jetzt die Konstante k_1

[1]) M. Born und Brody, ZS. f. Phys. **6**, 132, 1921.
[2]) J. H. Richards, Chem. News **75**, 278, 1897.
[3]) F. A. Lindemann, Phys. ZS. **11**, 609, 1910.
[4]) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 330, 1912.

zahlenmäßig bestimmen. Die Auswertung der Funktion ψ aus Gleichung (7) ergibt:

$$(BD) = 0{,}276,$$
$$(BJ) = 0{,}310.$$

Damit wird aus (12):

$$k_1 = 2{,}65.$$

Dieser Wert ist als „theoretisch" zusammen mit zahlreichen empirischen Werten für die verschiedensten Stoffe in Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1.

Stoff	n	T_{sm}	ϱ	k_1	Bemerkungen
				theoretisch 2,65	
Li	1	453	230	0,5	
Na	1	371	600	1,6	kubisch raumzentriert
K	1	336	570	1,7	kubisch raumzentriert
Rb	1	312	520	1,7	kubisch raumzentriert
Cs	1	300	500	1,7	kubisch raumzentriert
Cu		1356	2670	2,0	kubisch flächenzentriert
Ag	1	1234	2580	2,1	kubisch flächenzentriert
Au	1	1337	3160	2,4	kubisch flächenzentriert
Mg	1	923	1750	1,9	hexagonal hol.
β-Co	1	1763	3440	1,95	hexagonal hol.
Zn	1	692	1730	2,5	
Cd	1	594	1430	2,4	
Hg	1	234	560	2,4	
NaCl	2	1073	7220	3,4	kubisch flächenzentriert
NaF	2	1263	7820	3,1	kubisch flächenzentriert
KCl	2	1041	6410	3,1	kubisch flächenzentriert
KF	2	1120	6270	2,8	kubisch flächenzentriert
$CaCl_2$	3	1050	6060	1,9	
$BaCl_2$	3	1230	5800	1,6	
$SrCl_2$	3	1145	4060	1,2	
$PbCl_2$	3	773	5480	2,35	
$PbBr_2$	3	646	4090	2,1	
PbJ_2	3	670	5300	2,6	
Cl	1	172	810	4,7$_5$	
Br	1	266	1290	4,8	
α-JCl	2	300	2660	4,4	

Die Werte von T_{sm} und ϱ sind den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein[1]) entnommen. Ähnliche Stoffe sind jedesmal zusammengestellt. Man erkennt aus der Tabelle, daß sich für manche Gruppen eine gute Konstanz des Wertes k_1 ergibt, z. B. für die Alkalien, wo der völlig herausfallende Wert für Li einen deutlichen

[1]) 5. Auflage, 1923.

Hinweis auf den Einfluß des Atomkraftgesetzes (das Li-Atom hat außer dem Valenzelektron nur eine Zweierschale) gibt. Die experimentellen Werte liegen (mit Ausnahme von Li) zwischen 1,2 und 4,8, gruppieren sich also um den berechneten Wert 2,65. Als Beispiel für eine typisch homöopolare Bindung ist die letzte Zeile aufgenommen, die zwar einen besonders hohen Wert von k_1, aber im übrigen trotz der ziemlich verschiedenen Schmelzpunkte eine gute Konstanz von k_1 ergibt.

Wir wenden uns nun wieder der Gleichung (10) zu und setzen auch hier unsere spezielle Funktion $f = A \sin^2 \frac{\pi u}{s}$ ein, um etwas Quantitatives über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zu erhalten.

Aus der ersten der Gleichung (7) wird mit den eingeführten Abkürzungen:

$$\psi(q) = \frac{E(\sqrt{q})}{K(\sqrt{q})} + q - 1.$$

Nun ist:

$$\frac{2}{\pi} E(\sqrt{q}) = 1 - \frac{1}{4} q - \frac{3}{64} q^2 - \cdots$$

$$\frac{2}{\pi} K(\sqrt{q}) = 1 + \frac{1}{4} q + \frac{9}{64} q^2 + \cdots$$

Daraus:

$$\frac{E(\sqrt{q})}{K(\sqrt{q})} = 1 - \frac{1}{2} q - \frac{1}{16} q^2 - \cdots$$

$$\psi(q) = \frac{1}{2} q - \frac{1}{16} q^2 - \cdots$$

$$\frac{d\psi}{dq} = \frac{1}{2} - \frac{1}{8} q - \cdots$$

$$\frac{1}{\frac{d\psi}{dq}} = 2 + \frac{1}{2} q + \cdots = 2 + \psi + \cdots$$

Dies in (10) eingesetzt, ergibt:

$$C_v = 3nR + \left(\frac{3nR}{2}\right)^2 \frac{T}{A} + \cdots$$

Oder nach Elimination von A mittels Gleichung (11):

$$C_v = 3nR + \frac{3nR}{2} \cdot \frac{(BJ)}{T_{sm}} \cdot T + \cdots \tag{14}$$

Bei Berücksichtigung nur des linearen Gliedes wird:

$$\frac{dC_v}{dT} = \frac{3nR}{2} \cdot \frac{0{,}31}{T_{sm}},$$

$$\frac{dC_v}{dT} = 0{,}92 \frac{n}{T_{sm}} = k_2 \cdot \frac{n}{T_{sm}}. \tag{15}$$

Die Prüfung dieser Beziehung aus der Erfahrung ist dadurch erschwert, daß es sehr wenige zuverlässige Messungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen gibt, und daß bei der Umrechnung der experimentellen C_p-Werte in C_v-Werte ein weiteres, außerordentlich unsicheres Moment durch die ungenaue Kenntnis der Kompressibilität bei den betreffenden Temperaturen hinzukommt.

Es sollen hier zum Vergleich die genauen Messungen herangezogen werden, die von Magnus[1]) an Platin im Intervall von 500 bis 900° C gemacht worden sind, und die auch schon von Born und Brody[2]) als experimentelle Stütze ihrer theoretischen Ergebnisse herangezogen wurden.

Nach Magnus ist in dem genannten Intervall

$$C_v = 5{,}8546 + 0{,}000649\ T.$$

Die Formel (14) liefert mit $T_{sm} = 2030$:

$$C_v = 5{,}95 + 0{,}00045\ T.$$

Die Formel (14) gibt also die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Platin jedenfalls größenordnungsmäßig richtig wieder.

Leider läßt sich der von der Theorie weiter geforderte Zusammenhang zwischen $\frac{dC_v}{dT}$ und T_{sm} aus Mangel an geeignetem Material nicht prüfen. Man kann aber versuchen, ob nicht vielleicht C_p, für das mehr Material vorliegt, eine ähnliche Beziehung wenigstens in ganz groben Zügen erfüllt. Es soll also untersucht werden, ob

$$\frac{dC_p}{dT} = k_2' \cdot \frac{n}{T_{sm}}$$

oder

$$\frac{1}{n} \cdot \frac{dC_p}{dT} \cdot T_{sm} = k_2' \tag{16}$$

für verschiedene Stoffe ein in grober Näherung konstantes k_2' liefert.

Auch dieser Nachweis ist nicht ganz einfach zu führen. Einmal müssen nämlich die zum Vergleich herangezogenen Werte von $\frac{dC_p}{dT}$ in einem Temperaturgebiet gemessen sein, dessen untere Grenze schon so hoch ist, daß der Quantenanstieg von C_p keine Rolle mehr spielt, dessen obere Grenze aber auch noch nicht zu nahe am Schmelzpunkt liegen darf, da sonst der lineare Ansatz (14) nicht mehr genügt. Andererseits sind aber auch in den richtigen Temperaturgrenzen die vorhandenen Meßergebnisse teilweise so wenig zuverlässig, daß die aus ihnen ermittelten

[1]) A. Magnus, Ann. d. Phys. 48, 983, 1915.
[2]) l. c.

Tabelle 2.

Stoff	n	Beobachter	Ungefähres Temperaturintervall von	bis	$\frac{dC_p}{dT}10^3$	T_{sm}	$k_3' = \frac{1}{n}\cdot\frac{dC_p}{dT}T_{sm}$
W . . .	1	Pirani	340	1000	0,76	3500	2,55
Pt . . .	1	Magnus	500	900	1,14	2030	2,3
Cu . . .	1	Nernst u. Lindemann	0	100	1,87	1356	2,5
Ag . . .	1	" " "	50	300	2,4	1233	3,0
Al . . .	1	" " "	50	300	2,9	931	2,7
Zn . . .	1	Schübel	0	300	2,5	692	1,7
Pb . . .	1	Eucken u. Schwers	− 180	0	3,2	600	1,9
Na . . .	1	Eastmann u. Rodebush	− 120	+ 20	5,6	371	2,1
K . . .	1	" " "	− 186	+ 14	5,8	336	1,95
Hg (fest)	1	Pollitzer	− 187	− 64	7,0	234	1,6
NaCl . .	2	Magnus	0	760	3,7	1073	2,0
NaBr . .	2	"	20	270	3,3	1020	1,7
KCl . .	2	"	0	550	3,3	1040	1,7
$PhCl_2$ . .	3	"	15	300	7,4	770	1,9
$SnCl_4$ . .	5	Latimer	− 112	− 46	56,0	240	2,7

Werte von $\frac{dC_p}{dT}$ bei verschiedenen Beobachtern oft um mehr als 100 Proz. auseinandergehen.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Werte sind deshalb besonders sorgfältig aus dem großen Material der Landolt-Börnstein-Tabellen ausgewählt, wobei hauptsächlich auf ein günstiges Temperaturintervall Wert gelegt wurde.

Aus Tabelle 2 geht trotz der starken Streuung der Werte k_3' deutlich der allgemeine Zug des Gesetzes (16) hervor. Während sich die Schmelzpunkte fast in einem Intervall 1 : 15 bewegen, liegen alle k_3'-Werte zwischen den Grenzen 1,6 und 3,0. Auch die angegebenen Verbindungen fallen in diese Grenzen. Es gibt allerdings auch sehr viele Verbindungen, welche sich nicht in dieses Schema einfügen lassen, sondern wesentlich größere Werte von k_3' ergeben. Dazu scheinen insbesondere alle Verbindungen zu gehören, die H, C, N, O oder ein anderes leichtes Element enthalten. Der Grund für das Versagen der Regel für diese Verbindungen liegt darin, daß bei ihnen auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen die Quanteneinflüsse noch nicht vernachlässigt werden dürfen, ein Umstand, durch den die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme offenbar gesteigert wird.

Wir haben nun die ganze Kurve in Fig. 1 thermisch gedeutet, mit Ausnahme des Zweiges DH. Es würde zu falschen Ergebnissen führen, wenn man etwa aus diesem Zweige auf die spezifische Wärme der flüssigen

Phase nach Gleichung (10) schließen wollte. Der Zweig DH existiert eben nur in unserem mechanischen Bilde, denn man kann zwar noch mit einiger Annäherung einen heißen Kristall durch zwei gegeneinander schwingende Gitter beschreiben, aber niemals eine Flüssigkeit durch zwei gegeneinander monoton bewegte Gitter. Man kann zwar, wie wir sahen, mit Erfolg den Beginn der monotonen Bewegung noch als Schmelzvorgang deuten, aber alles, was dann in der Fig. 1 danach kommt, darf nicht mehr thermisch interpretiert werden.

III. Schmelzpunkt und ultrarote Eigenfrequenz. Da die hier entwickelten Anschauungen den Schmelzpunkt in enge Beziehung zu den Gitterschwingungen setzen, muß es auch möglich sein, aus ihnen eine unmittelbare Beziehung zwischen Schmelzpunkt und ultraroter Eigenfrequenz eines Kristalls abzuleiten, wie das bereits Lindemann[1]), wenn auch von wesentlich anderen Gesichtspunkten ausgehend, getan hat.

Da wir in unserer Vereinfachung der Verhältnisse nur eine Schwingungsfrequenz im Kristall zur Deutung des Schmelzvorgangs annehmen, müssen wir diese bei kleinen Schwingungen direkt mit der ultraroten Eigenfrequenz identifizieren.

Aus (1), (2) und (5) erhalten wir für die Frequenz bei kleinen Schwingungen, wo

$$\sin^2 \frac{\pi u}{s} = \frac{\pi^2 u^2}{s^2}$$

gesetzt werden kann:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2 A \pi^2}{s^2 \mu}} = \frac{1}{s} \sqrt{\frac{A}{2\pi}}. \tag{17}$$

Die Strecke s, die „Wellenlänge" des periodischen Potentials, steht zu dem Molvolumen v_m in der Beziehung:

$$s = \varkappa \left(\frac{v_m}{L}\right)^{1/3},$$

wo L die Loschmidtsche Zahl und $\varkappa$ eine dimensionslose, nur von der Art des Kristallgitters und der Art der betrachteten Schwingung abhängige Konstante von der Größenordnung 1 ist.

Drückt man außerdem aus (11) A durch die Schmelztemperatur T_{sm} aus, und μ durch das Molekulargewicht M:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} = \frac{M}{M_1 M_2} = \frac{1}{M} \left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} + \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}\right)^2,$$

so wird aus (17):

$$\nu = \left\{\frac{1}{2\varkappa}\left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} + \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}\right) \sqrt{\frac{3 n R}{(B J)}} \sqrt[3]{L}\right\} \sqrt{\frac{T_{sm}}{M . v_m^{2/3}}}. \tag{18}$$

Dies stimmt mit der von Lindemann[1]) auf andere Weise abgeleiteten Formel:

$$\nu = k_3 \sqrt{\frac{T_{sm}}{M v_m^{2/3}}}$$

fast vollkommen überein. Nur statt der Konstanten k_3, die bei Lindemann theoretisch unbestimmt bleibt, tritt hier ein Ausdruck, der nicht streng konstant ist — k ändert sich von Kristallsystem zu Kristallsystem, n und $\left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} + \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}\right)$ von Stoff zu Stoff —, der aber eine numerische Ausrechnung gestattet.

Allerdings erfordert diese Ausrechnung schon eine etwas speziellere Modellvorstellung als die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts, da $\varkappa$ von der Art des zugrunde gelegten Schwingungsvorgangs abhängt.

Die numerische Berechnung soll hier für ein Gitter vom NaCl-Typ durchgeführt werden.

Bei diesem Gitter ist $n = 2$, und die Würfelkante

$$a = \left(\frac{4 v_m}{L}\right)^{1/3}.$$

Wählen wir als Schwingungsvorgang eine Schwingung des positiven gegen das negative Gitter, was ja zur Beschreibung der ultraroten Eigenfrequenz einzig in Betracht kommt, so müssen wir, wie schon im ersten Abschnitt angedeutet, als Schwingungsrichtung eine der Würfelflächendiagonalen wählen, da diese das Minimum von A besitzen. Dann wird

$$s = \frac{a}{2}\sqrt{2}.$$

Also:

$$\varkappa = s\left(\frac{L}{v_m}\right)^{1/3} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\sqrt[3]{4}.$$

Mit diesem Werte von $\varkappa$ sind in Tabelle 3 einige Eigenfrequenzen ν_0 nach Gleichung (18) berechnet. Um daraus die beobachtbaren Reststrahlfrequenzen ν_m zu erhalten, muß man noch die Försterlingsche Korrektion[2]) anbringen. Den so berechneten Reststrahlfrequenzen $(\nu_m)_{ber.}$ sind die von Rubens gemessenen Reststrahlfrequenzen $(\nu_m)_{beob.}$ gegenübergestellt.

Wenn auch die berechneten Werte meist etwas zu klein herauskommen, so ist doch die Übereinstimmung (die Abweichung beträgt im

[1]) l. c.

[2]) Siehe z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes.

Mittel 7 Proz.) für die grobe Modellvorstellung überraschend gut. Denn es ist zu beachten, daß im Gegensatz zu der Lindemannschen Formel Gleichung (18) keine willkürlich wählbare Konstante enthält.

Tabelle 3.

Stoff	M	$\left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}+\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}\right)$	ν_m	T_{sm}	(ν_0) ber. $\cdot 10^{-12}$	(ν_m) ber. $\cdot 10^{-12}$	(ν_m) beob. $\cdot 10^{-12}$
KCl	74,6	2,00	37,5	1041	3,4	4,3	4,7
KBr	119,4	2,12	43,4	1001	2,7	3,3	3,6
KJ	166,4	2,35	53,3	953	2,3	2,8	3,2
NaCl . . .	58,5	2,05	26,1	1073	4,5	5,9	5,8
AgCl . . .	143,4	2,31	26,0	728	2,7	3,65	3,5
AgBr . . .	187,8	2,02	30,1	697	1,9	2,55	2,65

IV. Absolutwert der Schmelztemperatur. Während die bisherigen Ergebnisse dadurch erhalten wurden, daß aus verschiedenen, theoretisch abgeleiteten Gleichungen die Energiegröße A eliminiert wurde, wodurch Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen entstanden, müßte zu einer absoluten Berechnung des Schmelzpunktes aus den Atomkräften und der Gitterstruktur die Größe A zahlenmäßig bestimmt werden.

Es soll hier gleich im voraus gesagt werden, daß zu einer solchen Berechnung weder das bisher benutzte, doch noch sehr grobe Bild von der Wärmebewegung im Kristall, noch unsere heutigen Kenntnisse über die Atomkräfte selbst ausreichen. Es kann sich daher für diesen Abschnitt nur darum handeln, zu zeigen, daß die hier entwickelten Vorstellungen größenordnungsmäßig nicht im Widerspruch zur Erfahrung stehen.

Es läßt sich zunächst folgendes sagen: Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß unser Bild des Schmelzvorgangs eine größenordnungsmäßig richtige Beziehung zwischen der Schmelztemperatur T_{sm} und der Eigenfrequenz ν_0 liefert. Nun ist andererseits bekannt, daß sich ν_0 aus Atomkräften und Gitterstruktur mit guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen läßt[1]). Also muß auch die direkte Berechnung von T_{sm} nach unserem Bilde einen größenordnungsmäßig richtigen Wert ergeben. In dieser Schlußfolgerung steckt nur noch die Voraussetzung, daß die im wirklichen Gitter vorliegende periodische Potentialfunktion $f(u)$ näherungsweise eine Sinuslinie ist.

Da diese Voraussetzung aber nicht eo ipso erfüllt zu sein braucht, bleibt nichts übrig, als den Wert von A direkt aus den Gitterkräften auszurechnen.

[1]) Siehe z. B. M. Born, Ann. d. Phys. **61**, 87, 1920.

Wir führen hier die Berechnung überschlagsweise für den einfachen Fall des flächenzentriert kubischen Ionengitters (NaCl-Typ) durch.

Wir unterscheiden zwei Zustände, den stabilen Gleichgewichtszustand des Gitters (Potentialminimum; Index 1) und den durch die gegenseitige Verschiebung der in sich starr gedachten positiven und negativen Teilgitter entstehenden labilen Gleichgewichtszustand (Potentialsattelpunkt; Index 2). Der potentielle Energieunterschied beider Zustände pro Mol liefert die Größe A. In unserem Falle des NaCl-Gitters entsteht der Zustand 2 aus dem Zustand 1 durch Verschiebung des einen Teilgitters längs der Würfelflächendiagonale um $\frac{a}{4}\sqrt{2}$ (a Würfelkante).

Für das gegenseitige Potential zweier Ionen im Abstand r machen wir den bekannten Ansatz:

$$\begin{cases} \varphi = -\dfrac{e^2}{r} + \dfrac{k}{r^n} & \text{für ungleichartige,} \\ \varphi = +\dfrac{e^2}{r} + \beta\dfrac{k}{r^n} & \text{für gleichartige Ionen.} \end{cases}$$

Summiert man die Ausdrücke nach den Methoden von Ewald[1]) oder Madelung[2]) über das ganze Gitter, so erhält man für das Gitterpotential pro Molekül:

$$\Phi = -C\frac{e^2}{s} + (C' + \beta C'')\frac{k}{s^n}, \tag{19}$$

wo die Konstanten C, C' und C'' für gegebenes n und gegebene Gitterstruktur auswertbar sind, und s eine charakteristische Lineardimension des Gitters, z. B. in unserem Falle die Würfelkante a bedeutet. Dazu kommt die Gleichgewichtsbedingung für den Zustand 1:

$$\left(\frac{d\Phi_1}{ds}\right)_{s=a} = 0,$$

die die bisher noch unbekannte Größe k liefert. Für gegebenes β läßt sich dann Gleichung (19) schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 &= \left(-C_1 + C_1'''\frac{a^{n-1}}{s^{n-1}}\right)\frac{e^2}{s}, \\ \Phi_2 &= \left(-C_2 + C_2'''\frac{a^{n-1}}{s^{n-1}}\right)\frac{e^2}{s}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

---

[1]) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253, 1921.
[2]) E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1918.

Es ist hierbei absichtlich eine andere Gitterkonstante s eingesetzt, als die für den Gleichgewichtszustand gültige Konstante a. Es wird sich nämlich als vorteilhaft erweisen, der Wärmeausdehnung des Kristalls Rechnung zu tragen. Wir setzen zunächst:

$$s = (1 + \gamma)\, a \tag{21}$$

Dadurch geben wir die Starrheit der Teilgitter bei veränderlicher Temperatur auf, wollen sie aber für konstante Temperatur noch beibehalten (d. h. γ soll nur von der Temperatur abhängen, nicht etwa von der Phase der Gitterschwingung).

Unter Berücksichtigung von (21) erhalten wir durch Subtraktion der Gleichung (20):

$$A = L(\Phi_2 - \Phi_1) = \left\{ \frac{C_1 - C_2}{1 + \gamma} + \frac{C_2''' - C_1'''}{(1 + \gamma)^n} \right\} \frac{e^2}{a} L \tag{22}$$

(L Loschmidtsche Zahl).

Es ist zu beachten, daß die Konstanten C_1''' und C_2''' sehr stark von β und n abhängen. Da in dem Klammerausdruck (22) der von ihnen herrührende Anteil überwiegt, bedeutet dies eine starke Abhängigkeit der Größe A von der Art der Atomkräfte, deren Kenntnis heute noch ziemlich unvollständig ist. Für das Folgende ist mit den nach anderen Beobachtungen[1]) als wahrscheinlichste geltenden Werten

$$n = 8,$$

$$\beta = -\frac{1}{2}$$

gerechnet.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man bei der Auswertung der Summierung:

$$C_1 = 3{,}49\ ^{2}),$$
$$C_2 = 3{,}93,$$
$$C_1''' = 0{,}44,$$
$$C_2''' = 2{,}49.$$

Für $\gamma = 0$ (Vernachlässigung der Wärmeausdehnung) erhält man damit aus (22):

$$A = 1{,}61\, \frac{e^2}{a} L.$$

---

[1]) Kompressibilität, Elastizitätskonstante und Eigenfrequenz; siehe z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes.

[2]) Die Zahlen beanspruchen keine Genauigkeit, da es sich nur um eine Überschlagsrechnung handelt.

Aus Gleichung (11) würde aber z. B. für KCl mit $T_{sm} = 1073$ und $a = 6{,}26 \cdot 10^{-8}$

$$A = 0{,}39 \frac{e^2}{a} L$$

werden.

Die Übereinstimmung ist also zunächst recht schlecht. Die Theorie liefert für A einen mehr als viermal zu großen Wert.

Etwas gemildert wird die Diskrepanz durch Berücksichtigung der Wärmeausdehnung. Rechnen wir mit Grüneisen[1]) die Volumenausdehnung eines Körpers vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt zu 0,075, so wird

$$\gamma = 0{,}025$$

und nach (22):

$$A = 1{,}26 \frac{e^2}{a} L.$$

Dies ist immer noch dreimal zu groß. Eine wesentliche Verringerung erhält man erst, wenn man die Starrheit der Teilgitter, die ja sicher ein dem Problem fremdes Element ist und nur zur Rechnungsvereinfachung eingeführt wurde, ganz fallen läßt. Damit wird allerdings das Problem zur numerischen Durchrechnung zu kompliziert.

Es soll daher nur an einem Extremfall, der sicher nicht den wirklichen Verhältnissen entspricht, aber sich noch durchrechnen läßt, gezeigt werden, daß eine Nachgiebigkeit der Teilgitter den Wert für A stark herabsetzt.

Wir betrachten nämlich ein NaCl-Gitter im Zustand 2. Dieser Zustand ist bei starren Teilgittern unbedingt mit Spannungen innerhalb der Teilgitter verknüpft. Man findet, daß die Hauptachsen dieser Spannungen die Flächendiagonale der Verschiebung $1 \rightarrow 2$, die dazu senkrechte Flächendiagonale und die zu beiden senkrechte Würfelkante sind. Will man diese Spannungen durch eine homogene Dehnung längs dieser drei Achsen beseitigen, so muß diese Dehnung betragen:

Längs der Verschiebungsdiagonalen . . .	0
„ „ anderen Diagonalen	$\sqrt{2}$
„ „ Würfelkante	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$.

Denkt man sich also die Teilgitter vollständig nachgiebig, so würden sie bei der Überführung des Gitters vom Zustand 1 in den Zustand 2 diese Dehnungen ausführen.

[1]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**, 257, 1912.

Man überzeugt sich aber leicht, daß dadurch der Zustand 2 mit dem Zustand 1 geometrisch, und daher auch energetisch gleichwertig wird. Es haben nämlich gegenüber dem Zustand 1 nur eine Flächendiagonale und eine Würfelkante ihre Rolle vertauscht.

Es muß daher jetzt, wenn wir die ganze Verschiebung $1 \rightarrow 2$ ohne innere Spannungen der Teilgitter ausgeführt denken, zwischen den Zuständen 1 und 2 ein Zustand maximaler Energie liegen, mit einer sehr viel niedrigeren Schwelle A als bei den starren Gittern.

Die Berechnung [nach Gleichung (22), nur mit anderen Größen C] liefert in diesem Falle

$$A = 0{,}19 \frac{e^2}{a} L,$$

also einen Wert, der schon weit unter dem experimentellen liegt.

Diese Überschlagsrechnung zeigt, daß der experimentelle Wert mit dem theoretischen Bilde nicht im Widerspruch steht, wenn man auf die Starrheit der Teilgitter verzichtet. Sie zeigt aber auch, daß unser Bild zu einer wirklichen Berechnung des Schmelzpunktes, abgesehen von den in den Atomkräften liegenden Unsicherheiten, nicht ausreicht.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei unserer Annahme der Phasengleichheit aller gleichgeladenen Ionen auch die Berücksichtigung der elektrodynamischen Wechselwirkung zwischen den Ionen eine starke Verminderung des Wertes für A mit sich bringen würde. Auf die Berechnung dieser Verminderung wurde aber verzichtet, da die Phasengleichheit sicher der Teil unseres idealisierten Bildes ist, der am wenigsten mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmt.

Dagegen soll noch eine Folgerung aus Gleichung (22) an der Erfahrung geprüft werden. Es ergibt sich nämlich aus dieser Gleichung:

$$a \,.\, A = \text{const}$$

und mit Gleichung (11):

$$a \,.\, T_{sm} = \text{const}. \tag{23}$$

Die Konstanz gilt für gleiche Gitterstruktur und gleiches Atomkraftgesetz. γ darf für ähnliche Stoffe als konstant angesehen werden und die starke, durch die Nichtstarrheit der Teilgitter bedingte Änderung des Wertes A muß für gleiche Gitter und gleiches Atomkraftgesetz auch gleich angenommen werden.

Den Vergleich der Beziehung (23) mit der Erfahrung zeigt an einigen Stoffen Tabelle 4.

Die gewählten Stoffe gehören alle (mit Ausnahme der vier mit * bezeichneten Stoffe, die im CsCl-Typ kristallisieren) dem NaCl-Typ an.

Unterschiede des Produktes $a\,T_{sm}$ bedeuten also Unterschiede des Atomkraftgesetzes. Obwohl auch die Änderungen von a und T_{sm} einzeln innerhalb einer Gruppe nur klein sind, wodurch die Beweiskraft der Tabelle herabgemindert wird, sind die außerordentlich charakteristischen Gesetzmäßigkeiten der letzten Spalte sicher nicht zufällig.

Tabelle 4.

Stoff	$a \cdot 10^8$	T_{sm}	$a \cdot T_{sm} \cdot 10^5$
LiF	4,02	1074	4,32
LiCl	5,14	879	4,52
LiBr	5,48	822	4,51
LiJ	6,06	723	4,38
NaF	4,63	1265	5,86
NaCl	5,63	1073	6,05
NaBr	6,02	1033	6,22
NaJ	6,50	940	6,11
KF	5,38	1140	6,13
KCl	6,26	1073	6,73
KBr	6,57	1010	6,74
KJ	7,05	960	6,77
*RbF	3,66	1033	3,78
RbCl	6,53	990	6,46
RbBr	6,93	954	6,61
RbJ	7,36	913	6,72
CsF	6,03	957	5,77
*CsCl	4,12	899	3,71
*CsBr	4,29	900	3,86
*CsJ	4,56	894	4,07
AgCl	2,78	723	2,01
AgBr	2,89	700	2,02

Es zeigt sich nämlich eine gute Konstanz nur innerhalb der Gruppen NaCl, NaBr, NaJ und KCl, KBr, KJ. Die Fluoride fallen jedesmal mit einem niedrigeren Werte heraus. Aber auch unter den Alkalien fällt nicht nur Li durch einen viel niedrigeren, sondern auch noch Na durch einen etwas niedrigeren Werte auf, während von K nach Rb der Wert des Produktes eher wieder abzunehmen scheint.

Einen vollständig anderen Wert, entsprechend dem ganz anderen Atombau, zeigt Ag. Ebenso auch die vier Stoffe vom CsCl-Typ, die auch unter sich keine besonders gute Konstanz zeigen.

Das Produkt $a\,T_{sm}$ scheint also ein recht empfindliches Reagens auf das Atomkraftgesetz und damit auf den Atombau, oder besser Ionenbau zu sein. Dies bestätigt sich auch noch durch einen Vergleich von NaCl und KF. Das Na^+-Ion ist nämlich mit dem F^--Ion, das Cl^--Ion mit dem K^+-Ion im gesamten Außenaufbau identisch. Es ist daher für NaCl

und KF dasselbe Kraftgesetz zu erwarten. Tatsächlich stimmen die beiden Werte von aT_{sm} (6,05 und 6,13) recht gut überein. Die Stoffpaare KBr und RbCl, sowie NaJ und CsF, für die eigentlich dasselbe gelten sollte, zeigen allerdings eine weniger gute Übereinstimmung.

V. Zusammenfassung. 1. Durch die stark idealisierte Annahme, daß die Wärmebewegung in einem binären, polaren Kristall nach Geschwindigkeit und Phase homogen sei, daß also einfach zwei Teilgitter gegeneinander schwingen, wird ein mechanisches Bild des Schmelzvorganges entworfen.

2. Dieses Bild setzt eine Reihe von thermischen Größen in Beziehung zu einem Schwellenwert A der potentiellen Energie, den die beiden Teilgitter bei ihrer gegenseitigen Verschiebung überwinden müssen.

3. Durch Elimination von A werden Beziehungen zwischen verschiedenen thermischen Größen erhalten, die sich mit der Erfahrung vergleichen lassen. Diese Beziehungen sind:

Die Proportionalität zwischen absoluter Schmelztemperatur T_{sm} und Schmelzwärme (Richardssche Regel).

Die Abweichung der Atomwärme C vom Werte $3R$ bei hohen Temperaturen.

Eine Beziehung zwischen $\frac{dC}{dT}$ bei hohen Temperaturen und T_{sm}.

Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt und der ultraroten Eigenfrequenz (Lindemannsche Formel).

Sämtliche Beziehungen bestätigen sich an der Erfahrung, sofern sie nicht überhaupt schon auf bekannte Regeln führen. Auch alle in den Beziehungen enthaltenen Konstanten werden in grober Näherung richtig erhalten.

4. Zur absoluten Bestimmung von A und damit des Schmelzpunktes reichen das verwendete Bild und unsere heutige Kenntnis der Atomkräfte nicht aus. Es wird aber gezeigt, daß der tatsächliche Schmelzpunkt in dem nach der Theorie noch ungefähr angebbaren Intervall liegt.

5. Aus der analytischen Form von A wird auf eine Beziehung zwischen Gitterabstand und Schmelztemperatur geschlossen, die sich ebenfalls durch die Erfahrung bestätigt und sich in befriedigender Weise an das periodische System anschließt.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Bemerkungen zur Arbeit Predwoditelews „Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur“[1]).

Von A. Batschinski und K. Schaposchnikow.

(Eingegangen am 2. Juli 1926.)

Die Richtigkeit der in der genannten Arbeit Predwoditelews gemachten Folgerungen wird bestritten.

Das Ziel der vorliegenden Notiz ist, einige in der genannten Arbeit des Herrn Predwoditelew enthaltene Ungenauigkeiten und Mißverständnisse kurz anzuzeigen:

1. Irrig meint Herr Predwoditelew, daß die Gleichung

$$y^3 - qy - r = 0$$

nur bei positivem q imaginäre Wurzeln haben kann.

2. Herr Predwoditelew leitet die Gleichung:

$$\delta_t = \delta_k \left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha} \sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right) \tag{9}$$

ab. Seiner Meinung nach entspricht wesentlich diese Beziehung der Gleichung Saslawskys:

$$\delta_t = \delta_k \left(1 + 2{,}73 \sqrt{\frac{1{,}05\, T_k - T}{1{,}05\, T_k}}\right),$$

so daß

$$\frac{2}{\sin 2\alpha} = 2{,}73$$

ist.

Herr Predwoditelew hat auch die andere Formel:

$$\delta_t = \delta_k \left(1 + 2 \sin\gamma \sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right)$$

abgeleitet, welche nicht minder als die Formel (9) das Recht hat, mit der Gleichung Saslawskys identifiziert zu werden, woraus die sonderbare Beziehung

$$2 \sin\gamma = 2{,}73$$

folgen müsse.

3. Tatsächlich aber darf keine der obenerwähnten Gleichungen des Herrn Predwoditelew mit der Gleichung Saslawskys identifiziert

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 557, 1926.

werden, weil die letztere sich auf die Grenzkurve, die ersteren sich auf eine Isobare beziehen. Deswegen ist die Meinung des Herrn Predwoditelew, daß die Formel von Saslawsky (auch die von Schaposchnikow) aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung gefolgert werden kann, nicht bestätigt.

4. Herr Predwoditelew spricht von den „experimentellen Werten der kritischen Dichte". Wohlbekannt ist, daß es keine zuverlässigen „experimentellen" Werte der kritischen Dichte gibt.

Herr Predwoditelew schließt seine Arbeit mit den folgenden Zeilen: „Die erhaltenen Resultate erwecken das Bedenken, ob die Schlüsse von K. N. Schaposchnikow, welche er in seiner Arbeit ‚Zur Existenz der kritischen Dichte' über den kritischen Zustand gezogen hat, richtig sind." — In welchem logischen Zusammenhang diese Worte mit den vorangehenden Betrachtungen des Herrn Predwoditelew stehen, konnten wir nicht klar begreifen.

Moskau und Iwanowo-Wosnessensk.

Berichtigung

zu der Arbeit: Lise Meitner und Kurt Freitag, Über die α-Strahlen des ThC + C' und ihr Verhalten beim Durchgang durch verschiedene Gase [1]).

Auf den angehängten Tafeln 2 und 3 sind sämtliche Figuren zu vertauschen. Die Beschriftungen auf den Tafeln [Tafel 2: Nr. 1 (Luft), Nr. 2 (Luft); Tafel 3: Nr. 1 (Argon), Nr. 2 (Stickstoff)] bleiben bestehen.

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 481—517, 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Kathodenzerstäubung.

II. Die Ableitung der Gesetze der Stoßzerstäubung mit Hilfe von Silber in Wasserstoff.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1926.)

I. Es wird die Zerstäubung von Silber in Wasserstoff in Abhängigkeit vom Abstand der planparallelen Elektroden bei 1000 Volt Kathodenfall untersucht, wobei zur Vermeidung von Randstörungen die Gefäßwände in größeren Abstand von den Elektroden gebracht werden und die Schutzringmethode angewandt wird. Es ergibt sich dann, daß die in der Amperestunde zerstäubende Silbermenge dem Elektrodenabstand genau umgekehrt proportional ist. Das heißt, es ist

$$Q \cdot c = \text{const}, \tag{1}$$

wenn Q die zerstäubte Menge und c der Elektrodenabstand ist.

Hieraus folgt in Verbindung mit den übrigen Erscheinungen der Zerstäubung, daß das Wesen der normalen Kathodenzerstäubung eine Diffusion des durch den Aufprall der Kationen der Entladung auf die Kathode erzeugten Metallgases ist. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß bei den Versuchen der maximale Partialdruck des Silbergases unmittelbar über der Kathode $^1/_2$ Promille des Wasserstoffdruckes betrug. Da die durch ein Gas diffundierende Menge eines zweiten Gases dem Druck des ersten Gases umgekehrt proportional ist, erweitert sich Gleichung (1) zu

$$Q \cdot c \cdot p = \text{const}, \tag{2}$$

wenn p der Wasserstoffdruck ist.

Von der von der Kathode verdampften Silbermenge diffundiert der weitaus größte Teil wieder zur Kathode zurück. Dieses kann nicht mehr der Fall sein, wenn als Kathode ein Draht verwandt wird, dessen Durchmesser der freien Weglänge der diffundierenden Atome vergleichbar ist. Die Versuche ergeben in der Tat, daß die in der Amperestunde zerstäubende Menge mit abnehmendem Drahtdurchmesser sehr stark zunimmt.

II. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Kathodenzerstäubung von Silber in Wasserstoff vom Kathodenfall V ergab direkte Proportionalität zwischen der Konstanten der Formel (2) und dem Kathodenfall, woraus das einfache Gesetz

$$Q_{\mathrm{Ag,H}} = \frac{C_{\mathrm{Ag,H}}\, V}{c \cdot p} \tag{3}$$

folgt. Für Silber in Wasserstoff wurde $C_{\mathrm{Ag,H}} = 0{,}868$ ermittelt.

III. Durch das Gesetz (3) werden die Messungen über Kathodenzerstäubung auf eine neue Grundlage gestellt. Es handelt sich nun darum, die Abhängigkeit der Konstanten C der Formel (3) von Kathodenmetall und Gasart zu ermitteln und die gefundenen Werte zu den Diffusionskonstanten der Metallgase in den Entladungsgasen, der Verdampfungswärme der Metalle und der Energie, mit der die Kationen auf die Kathode aufprallen, in Beziehung zu setzen.

IV. Als Unterlagen für diese Messungen werden Werte der Zerstäubung von 25 Metallen in Wasserstoff und zum Teil auch in Sauerstoff mitgeteilt, die noch

nach der alten Methode aufgenommmen sind, aber doch einen guten Anhalt für die relative Zerstäubbarkeit der verschiedenen Metalle geben.

In der ersten Veröffentlichung über Kathodenzerstäubung[1]) habe ich mich bemüht, eine besondere Art der Zerstäubung, die elektrochemische, gegen die gewöhnliche Zerstäubung abzugrenzen. In der vorliegenden Veröffentlichung ist der Versuch gemacht, zunächst einmal zu ermitteln, welche Größen zu messen sind, wenn es sich um die Aufklärung des Phänomens der gewöhnlichen Kathodenzerstäubung handelt. Eine Durchsicht der Literatur dieses Gebietes zeigt nämlich, daß diese Größen bisher noch nicht erkannt sind.

I. Abhängigkeit der Zerstäubung vom Elektrodenabstand bei planparallelen Elektroden. In der ersten Veröffentlichung hatte ich gezeigt, daß bei der gewöhnlichen Kathodenzerstäubung die von der Kathode in der Amperestunde zerstäubende Metallmenge mit zunehmendem Abstand zwischen Anode und Kathode bis auf einen konstanten Wert abnimmt, der erreicht wird, wenn das gesamte zerstäubende Metall auf die die Kathode umgebenden Gefäßwände gelangt.

Also ist die erste Aufgabe, den Zusammenhang zwischen zerstäubender Menge und Elektrodenabstand unter definierten, möglichst einfachen Verhältnissen und vor allem unter Beseitigung von Störungen durch die umgebenden Gefäßwände festzustellen. Die möglichst einfachen Verhältnisse sind offenbar planparallele Elektroden. Die Vermeidung der Wandstörungen ist das gleiche Problem wie die Beseitigung der Randstörungen bei der Messung der Kapazität eines planparallelen Plattenkondensators. Die Lösung heißt: Schutzring.

Während aber der Kondensator vom Schutzring durch einen isolierenden Zwischenraum — am besten einen Luftspalt — getrennt ist, wäre hier ein derartiger Spalt verfehlt, weil gerade in ihn die Zerstäubungsprodukte hineinwandern würden. Vielmehr besteht hier das richtige Verfahren darin, eine kleine kreisförmige Kathode auf eine wesentlich größere konzentrisch aufzulegen, wobei die kleinere Platte so dünn sein muß, daß ihr Hervorragen über die Fläche der großen gegenüber dem Abstand Anode–Kathode vernachlässigt werden kann. Dann ist eine über beide Elektroden konstante Stromdichte gewährleistet, da mit steigender Stromdichte der Kathodenfall ansteigt und sich infolgedessen selbsttätig eine konstante Stromdichte einstellt. Es genügt also, die gesamte Stromstärke im Verhältnis der freien Oberflächen der beiden

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 563, 1926, Nr. 8.

Platten zu teilen, um die jeder Platte zukommende Stromstärke zu erhalten.

Es wurde also folgende Versuchsanordnung gewählt: In einen Exsikkator von 13 cm Durchmesser und 20 cm Höhe wurde ein Eisenklotz *Fe* (Fig. 1) von 8,5 cm Durchmesser, 3 cm Dicke und 1,3 kg Gewicht konzentrisch auf eine Glasplatte *Gl* gelegt, die sich auf einem die Wärmeableitung zur Gefäßwand verlangsamenden Unterbau befand. Die Seitenwände des Eisenklotzes waren mit Glimmer isoliert, so daß nur seine obere Stirnfläche frei war. Auf diese wurde eine große kreisförmige Silberplatte von 0,01 cm Dicke und 8,4 cm Durchmesser aufgelegt und auf diese ebenfalls konzentrisch eine kreisförmige Silberplatte von 0,01 cm Dicke und 4 cm Durchmesser. Darüber befand sich, durch einen auf den Exsikkator aufgekitteten, in Fig. 1 nicht gezeichneten Drehschliff in der Höhe verstellbar, eine planparallele Anode *Cu* aus Kupferblech.

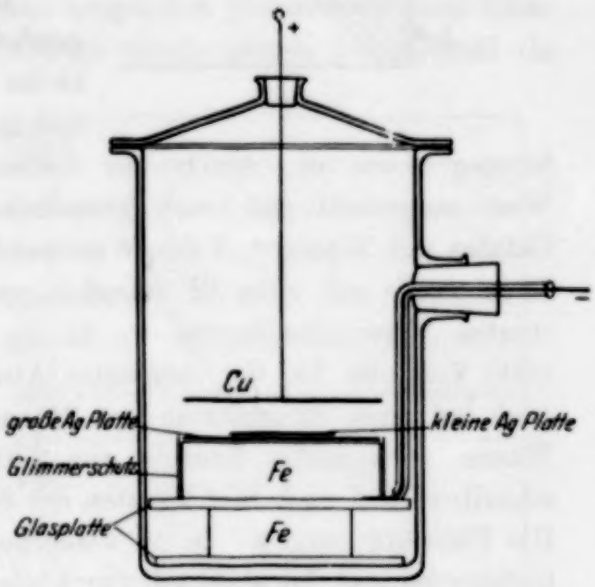


Fig. 1.

Vor den endgültigen Versuchen mußten folgende Störungen beseitigt werden:

1. Solange die beiden Silberplatten innere Spannungen hatten, hoben sie sich infolge der Erhitzung durch die Entladung an irgend einer Stelle des Randes ein wenig von der Unterlage ab. Dann kroch sogleich der größte Teil der Entladung in den entstandenen Spalt und vereitelte dadurch die Zerstäubungsmessung. Die Ursache dieser Erscheinung habe ich in einer früheren Arbeit auseinandergesetzt[1]). Es mußten also mit größter Sorgfalt innere Spannungen der Bleche beseitigt und dafür gesorgt werden, daß sie sich der Unterlage vollkommen anschmiegten.

2. Das zerstäubende Silber schlug sich auch in größeren Mengen auf dem die Seitenflächen des Eisenklotzes schützenden Glimmer nieder, machte diesen dadurch leitend und zur Nebenanode, wodurch er sich so

[1]) Güntherschulze, ZS. f. Phys. **19**, 313, 1923.

stark erhitzte, daß die Glimmentladung auf ihm in einen fressenden Lichtbogen umschlug.

Deshalb wurde die in Fig. 2 vergrößert wiedergegebene Anordnung gewählt. Um den Eisenklotz wurde 1 cm unter der Stirnfläche ein Kupferdraht *a* gewickelt und dann erst der Glimmer herumgelegt, der mit einem Draht *b* festgehalten wurde. Dadurch entstand ein schmaler tiefer Spalt zwischen Glimmer und Eisen, der das Überspringen der Entladung auf den Glimmer verhinderte.

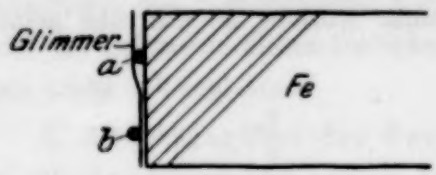


Fig. 2.

Die Versuche spielten sich folgendermaßen ab: Anode, große und kleine Silberkathode wurden gewogen und in das Gefäß eingesetzt. Die Entfernung *c* von der Anode zur Kathode wurde auf den gewünschten Wert eingestellt und nach gründlichem Evakuieren und Spülen des Gefäßes mit Wasserstoff der Wasserstoffdruck auf 0,72 mm einreguliert. Dann wurde mit einer Betriebsgleichspannung von 2500 Volt und konstanten Vorschaltwiderständen an die Elektroden eine Spannung von 1000 Volt (die bei den benutzten Abständen gleich dem Kathodenfall war) bei einer Stromstärke von 200 mA geschaltet. Die im Gefäß in Wärme verwandelte Energie von 200 Watt erwärmte die Elektroden schnell, so daß nach fünf Minuten der Strom unterbrochen werden mußte. Die Unterbrechung wurde zu wiederholtem Evakuieren und Spülen des Gefäßes benutzt, um eventuell durch die Erhitzung frei gewordene Fremdgase zu beseitigen. Hatte sich das Gefäß genügend abgekühlt, so wurde eine neue Einschaltung vorgenommen. Die oberen, den Dichtungsschliff enthaltenden Gefäßwände blieben stets kalt, so daß keine störende Wirkung von Fettdämpfen beobachtet wurde. Sobald die Gesamtdauer der Einschaltungen eine für die Wägungen hinreichende Zerstäubungsmenge erwarten ließ, wurde das Gefäß geöffnet, die drei Elektroden wieder gewogen und aus den Wägungen die zerstäubte Menge auf die Amperestunde umgerechnet. Der Unterschied zwischen der von den beiden Kathodenplatten zusammen verschwundenen und der von der Anode aufgenommenen Silbermenge ergab die an die Gefäßwände diffundierte Silbermenge.

Bei größeren Elektrodenabständen waren Gesamteinschaltungsdauern von 30 Minuten und mehr erforderlich, die wegen der langsamen Abkühlung des Gefäßes zwei Tage beanspruchten. Die Ergebnisse dieser bei einem Wasserstoffdruck $p = 0{,}72$ mm und einem Kathodenfall von

1000 Volt mit Silberkathoden angestellten Versuche sind in Tabelle 1 und Fig. 3 dargestellt. Die in Fig. 3 ausgezogene Kurve ist die Hyperbel $Q = \frac{1172}{c}$. Die Versuche zeigen, daß für die störungsfreie Zerstäubung der kleinen, von der großen als Schutzring umgebenen Silberplatte das Gesetz

$$Q \,.\, c = \text{const} \qquad (1)$$

so genau erfüllt ist, wie es in Anbetracht der Schwierigkeiten des Versuchs nur erwartet werden kann.

Die zerstäubte Menge ist genau umgekehrt proportional dem Elektrodenabstand. Ganz das gleiche Gesetz würde gelten, wenn irgend ein Gas, das an der Kathode einen Partialdruck p_x, an der Anode einen Partialdruck Null hätte, von der Kathode zur Anode diffundierte. Also erscheint in Verbindung mit den übrigen Erscheinungen der Zerstäubung der Schluß berechtigt: Das Wesen der gewöhnlichen Kathodenzerstäubung ist eine Metallgasdiffusion des durch den Aufprall der Kationen der Entladung auf die Kathode erzeugten Metallgases. Dieses Metallgas hat an der Kathodenoberfläche den Partialdruck p_x, an der Anode den Partialdruck Null und diffundiert mit einer Diffusionskonstante K durch den Wasserstoff. Da nun bei der Gasdiffusion die diffundierende Gasmenge der Dichte δ (oder bei konstanter Temperatur dem Druck p) des Gases, durch das sie hindurchdiffundiert, umgekehrt proportional ist, so läßt sich das Gesetz (1) erweitern zu

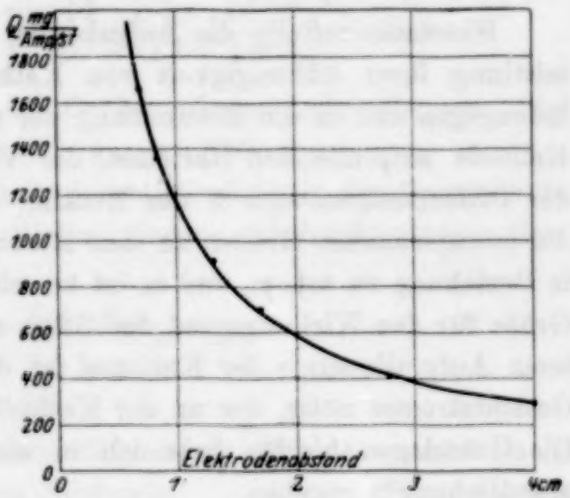


Fig. 3.

$$Q \,.\, c \,.\, \delta = C, \qquad (2)$$

oder bei Vernachlässigung der Temperaturerhöhung in der Entladung:

$$Q \,.\, c \,.\, p = C. \qquad (3)$$

Also besteht die Erforschung der normalen Kathodenzerstäubung in der Ermittlung der rechts in Gleichung (2) und (3) stehenden Konstanten C mit Hilfe dieser Gleichungen.

Die Konstante C ist

1. dem Partialdruck p_x des Metallgases an der Oberfläche des Kathodenmetalls proportional. Dieser ist abhängig
   a) von der mittleren Stoßenergie der auf die Kathode aufprallenden Kationen, also von der Größe des Kathodenfalles,
   b) von der Verdampfungswärme des Metalles [Holst[1])],
   c) vom Wirkungsgrad der Kationenstöße, der vermutlich von der Art der aufprallenden Kationen, also vom Entladungsgas abhängt.

Die Konstante C ist

2. der Diffusionskonstante K des Metallgases im Entladungsgase proportional.

Hiernach zerfällt die Aufgabe der Bestimmung von C in die Ermittlung ihrer Abhängigkeit von Kathodenfall, Kathodenmetall, Entladungsgas und in die Bestimmung der mittleren Stoßenergie der auf die Kathode aufprallenden Kationen, der Verdampfungswärme des Metalles, der Diffusionskonstante K des Metalles im Entladungsgas. Alsdann sind die letztgenannten Größen zu den Messungsergebnissen der Konstante C in Beziehung zu setzen, und es ist zu sehen, ob sich daraus eine plausible Größe für den Wirkungsgrad der Stöße ergibt. Zur Berechnung der mittleren Aufprallenergie der Kationen ist die Kenntnis des Bruchteiles des Gesamtstromes nötig, der an der Kathode durch Kationen getragen wird. Die Unterlagen hierfür habe ich in einer im Druck befindlichen Veröffentlichung[2]) gegeben.

Nachdem so das Programm der Untersuchung des normalen Kathodenfalles auf Grund des Gesetzes der Gleichungen (2) und (3) festgelegt ist, seien noch einige Einwände und Bedenken besprochen sowie einige weitere Versuche mitgeteilt.

1. Wie lange bleiben die von der Kathode verdampfenden Metallatome einzelne Atome? In welchem Umfange schließen sie sich zu größeren Teilchen, der von Kohlschütter[3]) vermuteten dispersen Phase, zusammen?

Um diese Fragen beantworten zu können, ist zunächst der Partialdruck des Silbergases an der Kathodenoberfläche für die mitgeteilten Versuche zu berechnen. Hierzu ist die Kenntnis der Diffusionskonstanten

[1]) G. Holst, Physica **4**, 68, 1924.
[2]) Güntherschulze, ZS. f. Phys. **37**, 868, 1926.
[3]) V. Kohlschütter, Jahrb. d. Radioakt. **9**, 355, 1912.

des Silbers im Wasserstoff erforderlich. Messungen liegen darüber nicht vor. Es ist aber die Diffusionskonstante eines Gases in einem anderen proportional seiner mittleren Atomgeschwindigkeit, also umgekehrt proportional $\sqrt{M}$, wo M das Atomgewicht ist, und ferner umgekehrt proportional dem Quadrat des Atomdurchmessers.

Nun ist die Diffusionskonstante von Kohlensäure in Wasserstoff bei Atmosphärendruck und 0° C

$$\varkappa_{CO_2} = 0{,}544,$$

daraus berechnet sich die Diffusionskonstante von Silber:

$$\varkappa_{Ag} = 0{,}544 \sqrt{\frac{M_{CO_2}}{M_{Ag}}} \left(\frac{s_{CO_2}}{s_{Ag}}\right)^2,$$

$$\varkappa_{Ag} = 0{,}544 \sqrt{\frac{44}{107{,}9}} \left(\frac{1{,}6 \cdot 10^{-8}}{1{,}35 \cdot 10^{-8}}\right)^2 = 0{,}5.$$

Diese Diffusionskonstante dürfte der Größenordnung nach stimmen. Bei einem Druck von 0,72 mm ergibt sich $\varkappa_{Ag} = 530$.

Nun ist das in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts bei Diffusion zwischen planparallelen Ebenen hindurchtretende Gasvolumen

$$v = \frac{\varkappa_{Ag} \cdot p_{Ag}}{c},$$

wobei c der Abstand der Ebenen ist.

Bei den mitgeteilten Versuchen diffundierte beim Abstand 1 cm in 1 sec durch den Querschnitt 1 qcm hindurch

$$1{,}2 \cdot 10^{-6}\,g = 1{,}11 \cdot 10^{-8}\,\text{Mol Ag}.$$

Da 1 Mol bei Atmosphärendruck 22414 ccm einnimmt, ergibt sich

$$v = 1{,}11 \cdot 10^{-8} \cdot 22414 = 2{,}5 \cdot 10^{-4}\,\text{ccm},$$

also wird

$$p_{Ag} = \frac{v \cdot c}{\varkappa_{Ag}} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-4}}{530} = 0{,}472 \cdot 10^{-6}\,\text{Atm.} = 3{,}60 \cdot 10^{-4}\,\text{mm}.$$

Da der Druck des Wasserstoffs bei den Versuchen 0,72 mm betrug, kamen also im Maximum an der Kathode auf 2000 Wasserstoffmoleküle ein Silberatom, und da p linear zur Anode abnahm, im Mittel auf 4000 Wasserstoffmoleküle ein Silberatom. Es stieß also ein Silberatom im Mittel erst nach 4000 Zusammenstößen mit Wasserstoffmolekülen mit einem zweiten Silberatom zusammen, wobei eine größere Wahrscheinlichkeit dafür gegeben war, daß beide Atome aneinander haften bleiben. Da nun die Anode an die Kathode bei den Versuchen bis auf etwa 70

freie Weglängen herangebracht wurde, läßt sich die gestellte Frage dahin beantworten: Der Zusammenschluß der verdampfenden Metallatome zu größeren Metallkomplexen läßt sich vernachlässigen, solange nicht der Abstand Anode—Kathode sehr groß gegen die Dicke des Fallraumes ist.

Tabelle 1. Kathodenzerstäubung von Silber in Wasserstoff in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Schutzringmethode. Kathodenfall 1000 Volt, Druck 0,72 mm Hg.

c cm	Q mg/Amperestd.	$Q \cdot c$	Abweichung vom Mittel Proz.
0,696	1660	1155	— 1,5
0,840	1358	1142	— 2,6
1,314	913	1198	+ 2,2
1,700	700	1188	+ 1,4
2,79	417	1163	— 0,9
4,00	297	1187	+ 1,3
		Mittel: 1172	± 1,6

Tabelle 2. Kathodenzerstäubung von Silber in Wasserstoff in Abhängigkeit vom Kathodenfall. Schutzringmethode.

V Volt	Q mg/Amperestd.	c cm	p mm Hg	$C = Q \cdot c \cdot p$
550	485	0,470	2,18	497
750	889	0,709	1,12	706
870	1169	0,736	0,85	731
985	1358	0,840	0,72	822
1080	1552	0,922	0,625	895
1280	2033	1,15	0,48	1120
1491	2570	1,29	0,39	1290
1740	3000	1,50	0,33	1480

2. Ist die Geschwindigkeit, mit der die verdampfenden Silberatome die Kathodenoberfläche verlassen, groß gegen die der kinetischen Energie der Zimmertemperatur entsprechende Geschwindigkeit oder nicht?

Auch hierauf geben die Messungen Antwort. Die Masse der Silberatome ist mehr als 50 mal so groß als die der Wasserstoffmoleküle. Würden die Silberatome die Kathode mit großer Geschwindigkeit verlassen, so würden sie eine große Anzahl freier Weglängen durchlaufen, ehe ihre Anfangsgeschwindigkeit durch die Stöße der leichten Wasserstoffmoleküle vernichtet wäre. Erst dann würde die normale Diffusion beginnen, es würde für diese also nicht der Abstand Anode—

Kathode, sondern der Abstand von der Anode bis zu der Bremszone in die Formel

$$Q \cdot c \cdot p = C$$

einzusetzen sein.

Daraus, daß diese Formel mit c bis herab zu einem Abstand von 70 freien Weglängen erfüllt ist, folgt, daß die verdampfenden Silberatome die Kathode nicht mit einer wesentlich über die mittlere kinetische Energie der Zimmertemperatur hinausgehenden Energie verlassen.

3. Ist der Maximaldruck p_{Ag} des Silbergases an der Kathode von der zur Anode hinüberdiffundierenden Silbermenge, also vom Abstand Anode—Kathode, unabhängig, wie es die Formeln (2) und (3) stillschweigend voraussetzen?

Zweifellos ist dies nicht der Fall, denn nach Formel (2) und (3) würde beim Abstand Null eine unendlich große Silbermenge von der Kathode zur Anode diffundieren müssen. Da diese Silbermenge aber begrenzt ist, würde also der Druck in diesem Falle Null werden. Praktisch liegen die Verhältnisse aber so, daß die zur Anode diffundierenden Silbermengen bei den erreichbaren Mindestabständen zwischen Anode und Kathode immer noch sehr klein gegen die Silbermengen sind, die zur Kathode zurückdiffundieren. Wenn die verdampfenden Silberatome ihren ersten Zusammenstoß mit den Wasserstoffmolekülen erleiden, sind sie gewissermaßen von der Kathode eine freie Weglänge, von der Anode dagegen mindestens 70 freie Weglängen entfernt. Also liegen die durch die Inkonstanz von p_{Ag} verursachten Abweichungen von dem genannten Gesetz innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen.

Daß der größte Teil der verdampfenden Metallatome bei planparallelen Elektroden zur Kathode zurückdiffundiert, läßt sich unmittelbar durch den Versuch zeigen. Wird nämlich als Kathode ein Draht gewählt, so werden um so weniger Metallatome zum Draht zurückkehren, je geringer dessen Durchmesser ist, und wenn der Durchmesser des Drahtes klein gegen die mittlere freie Weglänge der Metallatome ist, so müssen fast sämtliche verdampfenden Metallatome auch die Kathode endgültig verlassen. Wird also ein Draht als Kathode koaxial in ein Glasrohr eingehängt, auf dessen innere Wand das zerstäubende Metall sich niederschlägt, so muß mit abnehmendem Drahtdurchmesser bei geringem Gasdruck die zerstäubende Menge nicht in dem Maße abnehmen, wie der zunehmende Abstand bis zur Gefäßwand es verlangt, sondern im Gegenteil zunehmen.

Die folgenden Versuche zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist. Sie wurden mit Kupferdrähten in Wasserstoff bei konstantem Gasdruck von 0,8 mm und einer Spannung von 1100 Volt ausgeführt. Der Durchmesser des Glasrohres betrug 40 mm, die Länge der Drähte 220 mm. In Fig. 4 sind die Ergebnisse dargestellt. Fig. 4 zeigt in der Tat, daß die zerstäubte Menge mit abnehmendem Drahtdurchmesser stark zunimmt; dabei war der kleinste Drahtdurchmesser von 0,50 mm immer noch groß gegen die freie Weglänge, die etwa 0,18 mm betrug.

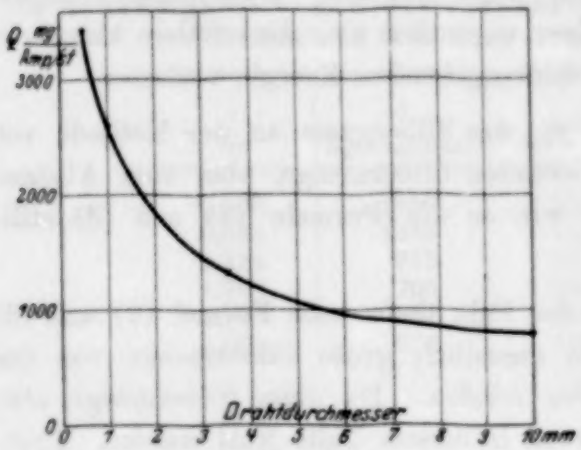


Fig. 4.

Mit Wolframdrähten sehr geringer Dicke, so daß der Durchmesser der Drähte der freien Weglänge der Gasmoleküle vergleichbar war, hat der Research Staff der General Electric Company gearbeitet[1]). Infolgedessen liegen bei diesen Versuchen völlig andere Verhältnisse vor, als bei denen aller anderen Beobachter, so daß irgendwelche direkten Vergleiche zwischen den Messungen unmöglich sind.

II. Die Abhängigkeit der Kathodenzerstäubung vom Kathodenfall. Die Abhängigkeit der Konstante $C = Q.c.p$ vom Kathodenfall wird für Silber in Wasserstoff durch die Tabelle 2 und die Fig. 5 und 6 dargestellt. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß der Elektrodenabstand stets auf ungefähr das 1,8 fache des Dunkelraumes eingestellt, ungefähr mit der gleichen Stromstärke von 3 mA/cm² gearbeitet und die Versuchsdauer um so größer gewählt wurde, je niedriger die Spannung war, um stets wägbare Zerstäubungsmengen zu bekommen. Die Art der Versuche ist also den in meiner ersten Veröffentlichung angegebenen Versuchen, welche die Gleichung

$$Q = C\,(V - V_0)$$

bestätigten, durchaus ähnlich, der Unterschied besteht darin, daß dieses Mal das Schutzringverfahren zur Anwendung kam, und Gasdruck und

[1]) Research Staff of the General Electric Company, London. Phil. Mag. **45**, 98, 1923.

Elektrodenabstand genau gemessen wurden. Infolgedessen ist, wie Fig. 5 erkennen läßt, die Gleichung

$$Q = C\,(V - V_0)$$

ebenfalls erfüllt, wenn auch mit anderer Konstante. Um aber die für die Zerstäubung charakteristische Größe C der Gleichung (3) zu erhalten, müssen jetzt die Q-, c- und p-Kurven der Fig. 5 miteinander multipliziert werden.

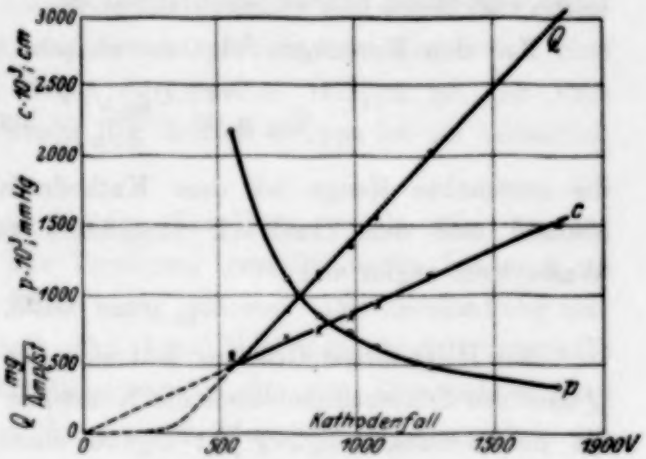


Fig. 5.

Die p-Kurve gibt an, welcher Gasdruck eingestellt werden muß, wenn bei einer für alle Versuche konstanten Stromstärke ein bestimmter Kathodenfall erreicht werden soll. Die C-Kurve zeigt, wie groß dann die 1,8 fache Dunkelraumlänge ist. Wäre die Stromstärke von Versuch zu Versuch willkürlich variiert worden, so hätten sich zwar in Fig. 6 genau die gleichen Werte ergeben, aber die p- und c-Kurve der Fig. 5 hätten einen treppenförmigen Verlauf bekommen, dergestalt, daß ihr Produkt ungeändert geblieben

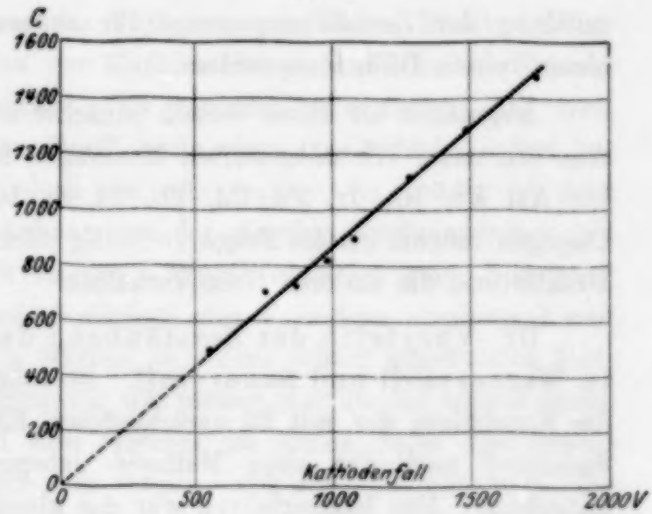


Fig. 6.

wäre. Das Ergebnis der Multiplikation der p-, c- und Q-Werte findet sich in Fig. 6. Diese zeigt, daß die Zerstäubungskonstante C dem Kathodenfall direkt proportional ist. Es ergibt sich also auch hier durch Einführung der Konstanten C eine einfache Gesetzmäßigkeit, während die aus der alten Vorstellung folgende Kurve

$$Q = C\,.\,(V - V_0)$$

durchaus unbefriedigend war, denn es war nicht verständlich, weshalb die zerstäubte Menge schon beim normalen Kathodenfall, bei dem noch eine

beträchtliche Aufprallenergie der Kationen vorhanden ist, nahezu Null werden sollte.

Nach dem neuen Ergebnis dagegen ist die zerstäubte Menge der Aufprallenergie der Kationen direkt proportional, da die Aufprallenergie dem Kathodenfall, von der unmittelbaren Nähe des normalen Kathodenfalles abgesehen, nahezu proportional ist.

Aus den Messungen folgt das einfache Gesetz

$$Q_{Ag,H} = \frac{C_{Ag,H} \cdot V}{c \cdot p} \text{ mg/Amperestdn.,} \qquad (4)$$

die zerstäubte Menge ist dem Kathodenfall direkt, dem Elektrodenabstand und dem Gasdruck umgekehrt proportional. Für Silber in Wasserstoff ergibt sich

$$C_{Ag,H} = 0{,}868.$$

Mit Hilfe dieses Gesetzes läßt sich aus einer einzigen Messung von Q nach der Schutzringmethode die Konstante C und damit dann wiederum die Zerstäubungsmenge Q für irgend einen Kathodenfall, Elektrodenabstand und Gasdruck für planparallele Elektroden berechnen. Die Ermittlung der Zerstäubungsmenge für andere Elektrodenformen wird zu einem reinen Diffusionsproblem.

Abgeleitet ist dieses Gesetz zunächst nur für Silber in Wasserstoff. Aus den unter III. mitgeteilten Messungen folgt jedoch, daß es auch für Cu, Au, Pt, Rh, Ir, Pd, Cd, Pb, Tl, Zn in Wasserstoff gelten dürfte. Dagegen möchte ich die Frage vorläufig offen lassen, wie sich die übrigen Metalle und die anderen Gase verhalten.

III. Vergleich der Zerstäubung der verschiedenen Metalle in Wasserstoff und Sauerstoff. Im folgenden seien zur Orientierung die Ergebnisse der mit 25 verschiedenen Elementen in Wasserstoff und Sauerstoff nach der alten Methode untersuchten Kathodenzerstäubung mitgeteilt. Das Meßverfahren war das gleiche wie in der ersten Arbeit. Die Anode befand sich stets in möglichst großer Nähe der Kathode, so daß stets die maximal erreichbare Zerstäubungsmenge gemessen wurde. Wenn auch aus den im ersten Teil der vorliegenden Arbeit angegebenen Gründen diese Werte von den Abmessungen des benutzten Gefäßes abhängig sind und deshalb keine allgemeine Bedeutung haben, geben sie doch, da sie sämtlich unter den gleichen Bedingungen aufgenommen sind, einen guten relativen Vergleich der Zerstäubbarkeit der einzelnen Metalle. Gemessen wurde vorwiegend bei den drei Spannungen 500 Volt (bei Sauerstoff 600), 900, 1500 und vielfach auch noch bei 1800 Volt. Da

sich bei Häufung der Messungen stets mit guter Genauigkeit die geradlinige Beziehung $Q = C(V - V_0)$ ergab, wurde sie als Kriterium für die Zuverlässigkeit der einzelnen Messungen angesehen.

Nach Kohlschütter ist die Ursache für die geringe Zerstäubung des Aluminiums in einer schützenden Oxydhaut zu suchen. Es sind deshalb die untersuchten Metalle in drei Gruppen geteilt. Bei denen der ersten Gruppe ist auch in einer Atmosphäre von ionisiertem Wasserstoff eine Oxydhaut zu erwarten, bei denen der zweiten Gruppe ist ihr Vorhandensein zweifelhaft, bei denen der dritten Gruppe ist sie sicherlich nicht vorhanden.

Das zur ersten Gruppe gehörige Beryllium wurde mir von der Firma Siemens und Halske zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte. Die Zerstäubung war bei ihm so gering, daß sie selbst bei 1800 Volt Kathodenfall innerhalb der Wägegenauigkeit lag. Beryllium scheint also von allen untersuchten Metallen, wenigstens solange Spuren von Sauerstoff zugegen sind, bei weitem am wenigsten zu zerstäuben.

Besonders interessant war das Verhalten von Zink. Elektrolytisch wird eine Zinkoxydschicht an der Kathode durch naszierenden Wasserstoff momentan zu Zink reduziert. Es war also zu erwarten, daß auch bei der Gasentladung eine eventuell vorhandene Oxydschicht sofort beseitigt würde. Es ließ sich jedoch eine sehr geringe, regelmäßig mit dem Kathodenfall steigende Zerstäubung von der gleichen Größenordnung wie die des Aluminiums am Zink messen. Wurde aber bei einer Spannung von 1800 Volt sorgfältig und wiederholt das Fremdgas abgepumpt und längere Zeit eingeschaltet, so begann in einem scharf angebbaren Zeitpunkt eine ganz starke Zerstäubung, die größer war als bei irgend einem anderen Metall. Hier liegt also offenbar im ersten Falle eine Behinderung der Zerstäubung durch eine Oxydschicht vor, die man nach dem chemischen Verhalten des Zinks nicht erwarten sollte. In der folgenden Tabelle 3 ist die durch das Atomgewicht dividierte Konstante C der Formel

$$Q = C(V - V_0)$$

ebenso wie V_0 zusammengestellt.

Würde in beiden Gasen die Zerstäubung gleichartig und frei von Störungen durch Oxydschichten verlaufen, so wäre ein für alle Metalle konstantes Verhältnis C_O/C_H zu erwarten. Tabelle 3 zeigt, daß das nicht der Fall ist, wenn auch ein größerer Teil der Verhältniswerte in der

Tabelle 3.

Metall	Wasserstoff		Sauerstoff		$\frac{c_{O_2}}{c_{H_2}}$
	$\frac{C \cdot 10^3}{A}$	V_0 Volt	$\frac{C \cdot 10^3}{A}$	V_0 Volt	
Cu	23,5	325	26,6	460	1,13
Ag	46,7	370	53,1	480	1,14
Au	30,2	400	38,0	500	1,26
Pt	12,4	375	17,6	490	1,42
Rh	10,6	380	20,8	490	1,96
Ir	4,7	350	13,0	480	2,77
Pd	19,5	380	26,8	490	1,37
Sn	8,80	350	10,7	480	1,22
Zn	99,9	340	—	—	—
Cd	51,4	370	62,8	480	1,22
Pb	16,8	360	17,8	460	1,06
Tl	26,0	370	20,8	460	0,78
Fe	2,97	350	5,1	460	1,72
Co	8,4	350	—	—	—
Ni	13,9	370	14,3	460	1,03
Cr	1,25	350	—	—	—
Mo	1,66	370	3,06	460	1,84
W	0,24	400	0,32	530	1,33
Al	1,51	350	—	—	—
Mg	1,06	330	—	—	—
Ta	0,58	370	—	—	—
Zn (mit Oxydschicht)	11,2	340	39,0	460	3,48

A = Atomgewicht.

Nähe des Wertes 1,2 liegt. In einzelnen Fällen, wie z. B. bei Thallium, läßt sich ohne weiteres eine Oxydschicht als Erklärung dafür annehmen, daß die Zerstäubung in Sauerstoff kleiner ist als in Wasserstoff, dagegen fehlt eine Erklärung dafür, weshalb die Zerstäubung von Iridium in Sauerstoff so besonders groß ist, wenn hier nicht etwa auch eine elektrochemische Zerstäubung neben der normalen ins Spiel kommt. Auch die bei diesen Versuchen nicht vermiedenen Randstörungen haben einen von Metall zu Metall verschiedenen Einfluß. Hier sind also noch umfangreiche Messungen nötig, ehe sich das ganze Gebiet exakt festlegen läßt

Die periodischen Effekte dünner Schichten vom Standpunkte des Grenzproblems der elektromagnetischen Theorie.

Von **Fr. Hlučka** in Brünn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1926.)

In folgender Arbeit wird gezeigt, daß die periodischen Erscheinungen an dem optischen, lichtelektrischen und photochemischen Verhalten sehr dünner absorbierender, nichtmetallischer Schichten lediglich als Folge der Erfüllung der Grenzbedingungen der elektromagnetischen Theorie des Lichtes verstanden werden können. Durch Einführung gewisser Zusatzannahmen wird eine Anpassung auch an die Schwankungsamplituden erzielt.

In jüngster Zeit haben A. Predwoditeleff und N. Netschaeva bzw. W. Blinow[1]) optische und lichtelektrische Versuche an dünnen Farbstoffschichten durchgeführt und stets einen periodischen Charakter des beobachteten Effektes (lichtelektrischer Strom, durchgelassener Lichtstrom, Anfangsgeschwindigkeit des Ausbleichens des Farbstoffes) festgestellt. Die genannten Autoren versuchen eine theoretische Deutung dieser Erscheinungen, indem sie in allen drei Fällen eine Formel zur Anwendung bringen, die einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Extremwerten und der Konzentration des Farbstoffes liefert. (Die mathematische Ableitung dieser Formel ist nicht angeführt.) Außerdem wird der Absorptionskoeffizient k der Schichten aus der durchgelassenen Lichtintensität mit Hilfe einer Erweiterung der Dispersionstheorie nach Helmholtz-Drude berechnet (indem ein Teil der absorbierten Energie als innere Energie der Molekel mit Hilfe des Clausiusschen Potentials in Rechnung gesetzt wird), während er andererseits aus den Beobachtungen nach der Formel $J = J_0 e^{-(kc+b)}$ ermittelt wird.

Im folgenden wird ohne Zuhilfenahme molekulartheoretischer Betrachtungen festzustellen versucht, welchen Anteil die Grenzbedingungen der elektromagnetischen Theorie an dem Zustandekommen dieser periodischen Erscheinungen haben[2]). Auf Grund der Grenzbedingungen ergeben sich bei sehr dünnen Schichten Lichteffekte periodischer Natur, die um so deutlicher in Erscheinung treten, je durchsichtiger die Schicht ist. Für dünne Metallschichten ist diese Nachprüfung schon vorgenommen

---

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924; **32**, 226 und **35**, 38, 1925.

[2]) Die genannten Verfasser haben wohl eine Deutungsmöglichkeit durch stehende Wellen in Betracht gezogen (l. c. **29**, 341 und **32**, 235), führen aber nur an, daß diese Idee sich als unzweckmäßig erwies.

worden [1]), doch ist dort der periodische Effekt wegen der hohen Absorptionsfähigkeit des Materials nicht zu erkennen. Für die angeführten Beobachtungen aber liegen die Verhältnisse derart günstig, daß der Effekt stark hervortritt [2]). Die Rechnung wird im folgenden zunächst für den lichtelektrischen Effekt, dann für den Lichtdurchgang und das Ausbleichen durchgeführt.

1. Die lichtelektrischen Versuche [3]) wurden mit einem Stoletowschen Kondensator angestellt, auf dessen einer Fläche (Silberscheibe) eine dünne Farbstoffschicht niedergeschlagen war, deren Dicke variiert wurde. Die Belichtung erfolgte mit einer Quarzlampe. Wir haben also den Fall zu rechnen, daß eine absorbierende nichtleitende Schicht zwischen zwei Medien eingebettet ist, von denen das vordere als vollkommen lichtdurchlässig (Luft), das rückwärtige als sehr stark absorbierend (Silber) anzusehen ist. Die Grenzbedingungen für den elektrischen und magnetischen Vektor sind also an zwei Grenzflächen zu erfüllen und schreiben sich für senkrechte Inzidenz (auf die wir uns in dieser Arbeit durchweg beschränken können) folgendermaßen an [4]):

$$\mathfrak{e}_e + \mathfrak{e}_{r_1} = \mathfrak{e}_{g_2} + \mathfrak{e}_2, \qquad \mathfrak{e}_{g_2} e^{i\alpha_2} + \mathfrak{e}_{r_2} e^{-i\alpha_2} = \mathfrak{e}_{g_3} e^{i\alpha_3},$$

$$\mathfrak{q}_1 \times (\mathfrak{e}_e - \mathfrak{e}_{r_1}) = \mathfrak{q}_2 \times (\mathfrak{e}_{g_2} - \mathfrak{e}_{r_2}), \quad \mathfrak{q}_2 \times (\mathfrak{e}_{g_2} e^{i\alpha_2} - \mathfrak{e}_{r_2} e^{-i\alpha_2}) = \mathfrak{q}_3 \times \mathfrak{e}_{g_3} e^{i\alpha_3}.$$

Darin bedeuten $\mathfrak{e}_e$ = einfallender, $\mathfrak{e}_r$ = reflektierter, $\mathfrak{e}_g$ = gebrochener Strahl. Ferner allgemein $e^{i\alpha} = e^{i\mathfrak{q}(1+ik)d}$, worin

$$\mathfrak{q}(1+ik) = |\mathfrak{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}(1+ik).$$

λ = Wellenlänge in dem betreffenden Medium, d = Schichtdicke, k = Dämpfung pro Wellenlänge.

Nach dem Elster-Geitelschen Proportionalitätsgesetz ist die Zahl der pro Sekunde ausgelösten Elektronen proportional mit der erregenden Strahlungsenergie bei derselben Frequenz. Diese lichtelektrisch wirksame Strahlungsenergie bildet einen Teil der gesamten von der Schicht absorbierten Lichtenergie (da nicht mit monochromatischem Licht gearbeitet wurde). Indem wir zunächst hiervon absehen, rechnen wir das

---

[1]) Gilbert T. Walker, Ann. d. Phys. **10**, 189, 1903.

[2]) Sehr deutlich äußert sich dieser Effekt auch in den Interferenzstreifen einer durchsichtigen Platte mit Kurven gleicher Dicke (z. B. Newtonsche Ringe) oder einer genau planparallelen Platte bei variabler schiefer Inzidenz (Haidingersche Streifen, Lummerplatte) und ist theoretisch bereits von verschiedenen Autoren (Mascart, Lummer u. a.) behandelt worden.

[3]) A. Predwoditeleff und N. Netschaeva, ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.

[4]) Hier und im folgenden gelten der Index 1 für Luft, 2 für die erste Schicht, 3 für das rückwärtige Medium bzw. die zweite Schicht.

Verhältnis der absorbierten Energie zur einfallenden für eine beliebige Wellenlänge λ. Es ergibt sich:

$$J_a = \frac{16 n_3\left(\operatorname{Cos} 4\pi k_2 \frac{d}{\lambda_2} - 1\right) + \left[8\left(\frac{n_3^2}{n_2} + n_2\right) + 4\left(\frac{k_3 n_3}{n_2}\right)^2\right] \operatorname{Sin} 4\pi k_2 \frac{d}{\lambda_2}}{a \operatorname{Cos} 4\pi k_2 \frac{d}{\lambda_2} + b \operatorname{Sin} 4\pi k_2 \frac{d}{\lambda_2} + c \cos 4\pi \frac{d}{\lambda_2} + d \sin 4\pi \frac{d}{\lambda_2}}. \quad (1)$$

$$a = 2\left[\left(n_2 + \frac{n_3}{n_2}\right)^2 + (n_3 + 1)^2 + k_3^2 n_3^2\left(1 + \frac{1}{n_2^2}\right)\right],$$

$$b = 4\left[\left(n_2 + \frac{n_3}{n_2}\right)(n_3 + 1) + \frac{k_3^2 n_3^2}{n_2}\right],$$

$$c = 2\left[(1 + k_3^2)\left(n_3^2 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) - (n_2^2 - 1)\right], \quad d = 4 k_3 n_3\left(n_2 - \frac{1}{n_2}\right)^{1}),$$

n = Brechungsindex.

Man erkennt unmittelbar, daß der zu erwartende periodische Effekt eine harmonische Funktion der Schichtdicke darstellt. Zur Berechnung brauchen wir außer den optischen Konstanten n und k noch die Schichtdicke und die Wellenlänge. Die Schichtdicke kann ermittelt werden aus der l. c. angegebenen maximalen Konzentration der Farbstofflösung. Welche Wellenlängen als lichtelektrisch wirksam in Frage kommen können, ist durch neuere Beobachtungen sichergestellt worden. Es zeigte sich, daß im Bereich eines (nicht ganz schwachen) Absorptionsstreifens keine lichtelektrische Wirkung auftritt, sondern nur in Gebieten sehr kleiner Absorption. Dabei wurde nur in gewissen Fällen die quantentheoretische Forderung, daß die Anzahl der ausgelösten Elektronen proportional der Wellenlänge sei (bei derselben Lichtintensität), bestätigt gefunden. Gudden und Pohl[2]) haben an Diamant, Zinkblende und Zinnober diese Proportionalität festgestellt, ebenso Gyulai[3]) für durch Röntgenbestrahlung gelb verfärbtes Steinsalz. Dagegen hat Gyulai[4]) auch eine ausgeprägte selektive lichtelektrische Wirkung an natürlich blau und violett verfärbten Steinsalzkristallen beobachtet. Durch diese Messungen ist zugleich die lichtelektrische Wirksamkeit aller Strahlen vom Ultraviolett bis ins Rot festgestellt.

Die Rechnung soll für eine Fuchsinschicht durchgeführt werden. Das Durchlässigkeitsgebiet des Fuchsins erstreckt sich von $0{,}32\,\mu$ bis

---

[1]) Wegen der Kleinheit von k_2 konnte dieses in den Konstantenkomplexen zur Vereinfachung gleich Null gesetzt werden.

[2]) Phys. ZS. **23**, 417, 1922.

[3]) ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925.

[4]) Ebenda **35**, 411, 1926.

$0{,}42\,\mu$ und von $0{,}65\,\mu$ weiter ins Ultrarot. In diesem Bereich hat die Quarzlampe stärkere Linien von den Wellenlängen $0{,}366\,\mu$, $0{,}4047\,\mu$, $0{,}6908\,\mu$ [1]). Die Regelmäßigkeit der Wellen in der l. c. aufgenommenen Kurve der Galvanometerausschläge für Fuchsin läßt darauf schließen, daß hier nur solche Wellenbereiche in Betracht kommen, für welche die Wellenlänge λ_2 in Fuchsin praktisch konstant ist. Das trifft für die Wellenlängen $\lambda = 0{,}4047\,\mu$ und $\lambda = 0{,}6908\,\mu$ tatsächlich zu; es ist nach Messungen von A. Pflüger [2])

$$\lambda_2 = \frac{0{,}4047}{1{,}25} = 0{,}3235\,\mu, \qquad \lambda_2' = \frac{0{,}6908}{2{,}2} = 0{,}314\,\mu.$$

Die maximale Schichtdicke ist $d = \frac{0{,}955}{1{,}06} = 0{,}9\,\mu$. (Nach Angabe der Autoren entfielen $0{,}955\,\mathrm{mg/cm^2}$, die Dichte $\rho = 1{,}06$ habe ich an einem Fuchsinpräparat gemessen.) Dann erhält das Argument $4\pi\,\frac{d}{\lambda_2}$ den Wert $4\pi\,\frac{d}{\lambda_2} = \frac{4\,.\,0{,}9}{0{,}314}\,\pi = 11{,}45\,\pi$. Diese Zahl von Halbwellen entfällt tatsächlich auf den gemessenen Bereich, und aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß der berechnete und der beobachtete Wellenzug der Phase nach vollkommen zur Deckung gelangen. (Am Anfang und insbesondere am Ende des beobachteten Wellenzuges treten Unregelmäßigkeiten auf, die bei den anderen beobachteten Kurven noch viel stärker zum Ausdruck kommen.) Um auch die Amplituden auf das richtige Verhältnis zu bringen, muß die Annahme gemacht werden, daß die lichtelektrische Ausbeute mit der Verringerung der Schichtdicke zunimmt. Im Falle nichtleitender Schichten kann wohl angenommen werden, daß die Ausbeute bei so dünnen Schichten (von der Ordnung der Lichtwellenlänge) anwächst, da die die lichtelektrische Leitung bedingende absorbierte Lichtenergie mit dem Eindringen in die Schicht exponentiell abnimmt [3]). Die Kurve h in Fig. 1 stellt dieses Anwachsen der lichtelektrischen Wirkung (in einem willkürlichen Maßstab) dar.

---

[1]) Siehe R. Küch und T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **20**, 563, 1906 und **22**, 851, 1907, sowie E. Ladenburg, Phys. ZS. **5**, 525, 1904.

[2]) Ann. d. Phys. **65**, 173, 1898.

[3]) Nach elektronentheoretischer Vorstellung würde in der dünnen Schicht die von den Elektronen zu leistende Austrittsarbeit geringer sein, was in Anlehnung an die Arbeiten von Gudden und Pohl sowie Gyulai angenommen werden kann, welche die Verschiebungswege der Elektronen (in Kristallen) als sehr klein berechnen und einen hemmenden Einfluß von Besonderheiten der Kristallstruktur auf die Elektronenbewegung konstatieren.

In Tabelle 1 sind die berechneten Werte für die violette und die rote Linie angegeben. Der von der roten Linie herrührende Wellencharakter kommt viel stärker zum Ausdruck, was durch die Größe der Werte n_3 für Fuchsin und k_3 für Silber bedingt ist. Es zeigte sich aber, daß schon die violette Linie allein die geforderte Wellenausprägung ergibt, wie es mit Rücksicht darauf, daß die Intensität der roten Linie bedeutend schwächer als die der violetten ist, zu erwarten war. Charakteristisch für die Kurven ist das nur schwache Hervortreten der

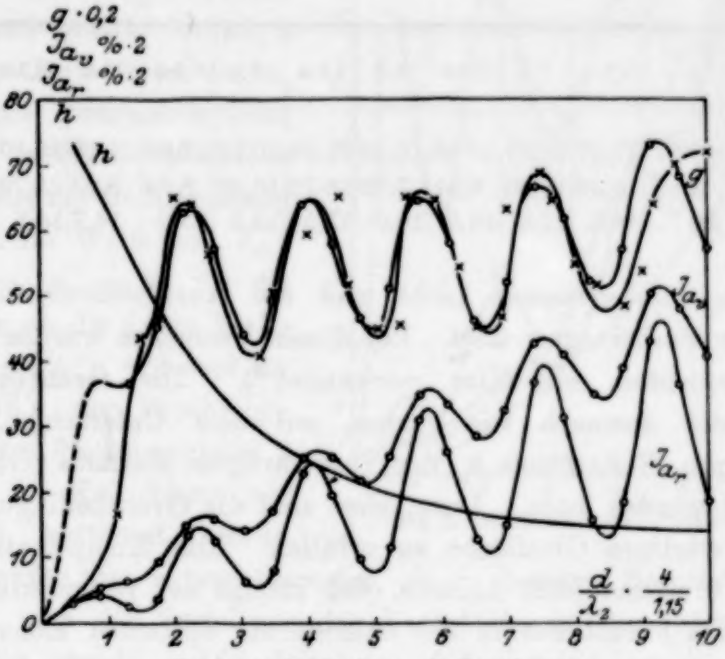


Fig. 1. × Beobachtet. ○ Berechnet.

ersten Welle, wie es auch den experimentellen Beobachtungen entspricht. Die Größe der lichtelektrischen Ausbeute nachzurechnen, ist nicht möglich, da die auf den Kondensator auffallende Lichtenergie nicht gemessen wurde. Die maximal absorbierte Energie der violetten Linie beträgt etwa 25 Proz., das ist etwa 1 Proz. der Gesamtstrahlung. Da der gemessene Strom nur etwa 10^{-9} Amp. betrug, so weist dies bei der großen Lichtenergie der Quarzlampe auf eine sehr geringe lichtelektrische Ausbeute hin.

In Tabelle 1 bedeuten die Zahlen h das Verhältnis der Galvanometerausschläge g zur absorbierten Lichtenergie J_{a_v} Proz.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wird die Anpassung an die Schwankungsamplituden erzielt durch einen durchaus stetigen, nichtperiodischen Verlauf der Kurve h.

Tabelle 1.

$n_2 = 1{,}25$, $n'_2 = 2{,}2$, $k_2 = k'_2 = 0{,}008$ [1]),
$n_3 = 0{,}187$, $n'_3 = 0{,}1414$, $k_3 = 10{,}26$, $k'_3 = 30{,}0$ [2]).

$4\pi\frac{d}{\lambda_2}$	$0{,}5\pi$	π	$1{,}5\pi$	2π	$2{,}5\pi$	3π	$3{,}5\pi$	4π	$4{,}5\pi$	5π	$5{,}5\pi$
J_{a_v} Proz. .	1,58	2,78	3,22	4,62	7,45	7,92	7,20	8,86	12,61	12,67	10,96
J_{a_r} Proz. .	1,50	2,23	1,40	2,06	6,93	6,32	3,18	4,00	11,55	9,92	4,86
h	74	66	57	49	42	36	31,3	28	25,5	23	21,4

$4\pi\frac{d}{\lambda_2}$	6π	$6{,}5\pi$	7π	$7{,}5\pi$	8π	$8{,}5\pi$	9π	$9{,}5\pi$	10π	$10{,}5\pi$	11π	$11{,}5\pi$
J_{a_v} Proz. .	12,82	17,47	16,85	14,38	16,43	21,65	20,60	17,60	19,65	25,40	24,13	20,54
J_{a_r} Proz. .	5,85	15,50	13,20	6,51	7,70	18,70	15,90	8,04	9,20	21,72	18,43	9,52
h	20	18,5	17,3	16,5	16,0	15,5	15,2	15,0	14,7	14,5	14,2	14.0

2. Das durchgelassene Licht und der Ausbleichvorgang werden ebenfalls für Fuchsin gerechnet. Bei diesen Versuchen wurden Farbstoff-Kollodiumschichten auf Glas verwendet [3]). Die Grenzbedingungen schreiben sich demnach wie vorher, mit dem Unterschied, daß die Dämpfung pro Wellenlänge k_3 des rückwärtigen Mediums (Glas) gleich Null gesetzt werden kann. Dann aber sind die Grenzbedingungen auch an der rückwärtigen Glasfläche zu erfüllen. Eine Komplikation in der Anpassung erwächst jetzt dadurch, daß infolge der veränderlichen Konzentration des Farbstoffes in der Schicht die optischen Konstanten der Schicht sich ändern. Die Bestimmung der Konzentration setzt aber die Kenntnis der Schichtdicke voraus. Diese ist unbekannt (wurde im Maximum von den Beobachtern auf 1 μ geschätzt), bloß ihre Änderung ist bestimmbar, da sich das Argument der harmonischen Funktionen zwischen zwei Extremwerten der beobachteten Kurve um π ändern muß. Es wird also gefordert:

$$\frac{4\pi d' n'_2}{\lambda} + \pi = \frac{4\pi d'' n''_2}{\lambda}, \quad d'' n''_2 - d' n'_2 = \frac{\lambda}{4}.$$

Auf diese Weise läßt sich die Anpassung der Wellen wohl durchführen, aber nur in bezug auf die Lage der Wellen, während deren Amplituden

[1]) Dieser Wert wurde angenommen, da in der Literatur für diesen Wellenbereich keine Angaben zu finden waren. Nach Messungen von Coblentz ist für $\lambda = 0{,}7\,\mu \ldots k \doteq 0{,}004$.

[2]) Die optischen Konstanten für Silber nach W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.

[3]) A. Predwoditeleff und W. Blinow, ZS. f. Phys. **35**, 38, 1925.

bedeutend schwächer bleiben [1]). Aus der Kurve J_d^{-1} (welche die reziproken Werte des durchgelassenen Lichtes für $J_e = 1$ angibt, siehe Fig. 2) ist zu ersehen, daß die Ausprägung der aufeinanderfolgenden Wellen prozentuell nur langsam abnimmt, während aus Gleichung (1) folgt, daß bei starker Absorption der Wellencharakter rasch abfallen muß. Dieses Abfallen könnte nur dadurch verhindert werden, daß der Brechungsexponent entsprechend stark ansteigt. Ein solches Anwachsen von n_2 konnte aber theoretisch nicht begründet werden. Beispielsweise müßte, um die Anpassung an die zweite Welle von J_d^{-1} zu erzielen, $n_2 = 3$, für die Anpassung an die dritte Welle $n_2 = 5{,}5$ sein [2]), während für $\lambda = 0{,}536\,\mu$ der Brechungsexponent des Fuchsins gleich 2 ist, jener des Kollodiums mit etwa 1,6 bestimmt wurde.

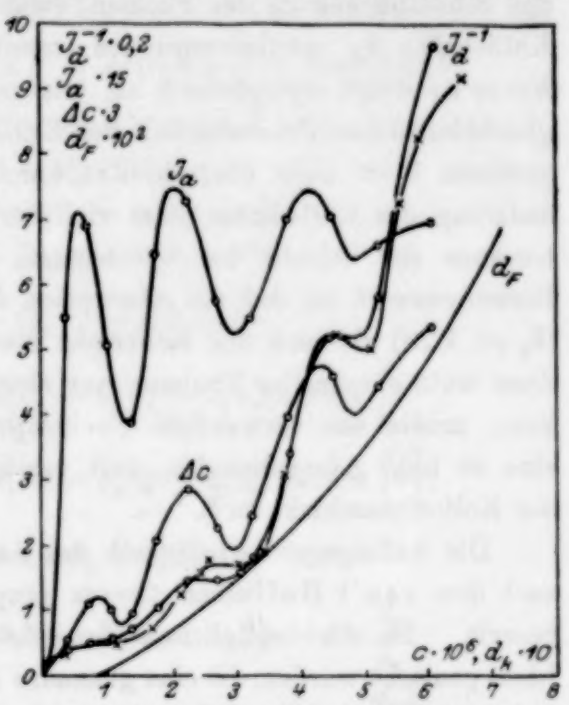


Fig. 2. × Beobachtet. ○ Berechnet.

Es mußte also versucht werden, ob ein besseres Resultat zu erzielen sei, wenn man die Verteilung des Farbstoffes in der Schicht nicht als gleichmäßig ansieht. Die Annahme, daß sich Stellen in der Schicht finden, wo das Licht keine Farbstoffteilchen zu passieren hat, führte zu keinem wesentlich besseren Erfolge. Hingegen ergab die Hypothese, daß sich der Farbstoff beim Austrocknen der Schicht an der Oberfläche derselben ansammle [3]), den verlangten Effekt vollkommen. Das ist un-

[1]) Dies auch in dem für die Wellenausprägung günstigeren Fall, daß die Glasplatte hinter der Schicht weggedacht wird. Da die Berücksichtigung der Glasplatte an dem berechneten Effekt nicht viel ändert, andererseits aber die Formeln merklich kompliziert, wurde sie im folgenden nicht in Rechnung gezogen. Es wird damit der Reflexionsverlust durch die Glasplatte vernachlässigt, was nur eine kleine Änderung der empirisch zu ermittelnden Konstanten k_2 und k_3 zur Folge hat.

[2]) Die Rechnung bezieht sich auf die Versuchsreihe mit Fuchsin, 0,77 Proz. Kollodium, $b = 0{,}34$, $\lambda = 0{,}536\,\mu$ (l. c. S. 42).

[3]) Dies kann wohl mit Rücksicht darauf angenommen werden, daß bei kolloidalen Lösungen Ausscheidungen des gelösten Stoffes unter gewissen Umständen stattfinden. — Auch die Tatsache, daß die experimentellen Kurven bei zwei verschiedenen Farbstoffen (Fuchsin, Kristallviolett) denselben Wellencharakter aufweisen, kann als Stütze obiger Annahme betrachtet werden.

mittelbar aus Gleichung (2) ersichtlich, da die den Effekt bedingenden sin- und cos-Glieder mit demselben Faktor $e^{4\pi k_2 \frac{d}{\lambda_2}}$ multipliziert sind, der den Anstieg der Kurve J_d^{-1} bestimmt. Der Zusammenhang zwischen den Schichtdicken d_F des Fuchsins (welche gegeben sind) und denen des Kollodiums d_K wurde empirisch ermittelt (Kurve d_F, Fig. 2). Die Kurve d_F steigt asymptotisch an, wie man es auch erwarten muß, da bei gleichbleibendem Prozentgehalt des Kollodiums dessen Schichtdicke einen gewissen Wert nicht überschreiten kann. Die Ursache dieser Volumenänderung des Kollodiums wäre vielleicht darin zu suchen, daß das Austrocknen der Schicht bei wachsendem Farbstoffgehalt verzögert wird. Bemerkenswert ist, daß die Absorption des Fuchsins bedeutend höher ist ($k_2 = 1{,}23$) als nach den bisherigen Messungen [1]). Da man dem Kollodium trotz eventueller Trübung nur eine geringe Absorption zuschreiben kann, mußte das verwendete Fuchsinpräparat entweder an sich schon eine so hohe Absorptionsfähigkeit besitzen, oder sie kommt ihm erst in der Kollodiumschicht zu [2]).

Die Anfangsgeschwindigkeit des Ausbleichens des Farbstoffes [3]) ist nach dem van't Hoffschen Gesetz proportional der absorbierten Lichtenergie. Da die bezüglichen Versuche nicht mit monochromatischem Licht gemacht wurden, ist eine genauere Anpassung an die Beobachtungen nicht möglich. Die starken Abweichungen in den betreffenden Kurven dürften zum Teil auch auf das Zusammenwirken der Energie verschiedener Wellenlängen zurückzuführen sein. Es wurde daher der Ausbleichvorgang für Fuchsin unter denselben Verhältnissen wie vorher berechnet, was zugleich den Vorteil bietet, daß man den Zusammenhang zwischen Absorption und Durchlässigkeit der Schicht erkennt. Um einen anschaulichen Vergleich mit den l. c. dargestellten Kurven zu gewinnen, wurden nach dem dortigen Vorgang die Werte $J_d^{-1} = e^{c\mathfrak{k}}$ gesetzt (c = Farbstoffmenge in g/cm², $\mathfrak{k}$ = Absorptionskoeffizient), die Exponenten $c\mathfrak{k}$ berechnet und ihre Änderung entsprechend der absorbierten Energie bestimmt. Das ergibt die Kurve Δc (Fig. 2) in einem willkürlichen Maß, indem die Werte $c\mathfrak{k}$ mit den Werten J_a multipliziert wurden. Diese Kurve hat ganz den Charakter der l. c. dargestellten experimentellen Kurven.

---

[1]) A. Pflüger (l. c.) findet für $\lambda = 0{,}536\ \mu$ ... $k = 0{,}55$, W. Rohn (Ann. d. Phys. **38**, 987, 1912) bestimmt für Parafuchsin $k = 0{,}7$.

[2]) Für Metalle in dünnen Schichten haben z. B. W. Planck (Phys. ZS. **15**, 653, 1914) und H. Fritze (Ann. d. Phys. **47**, 777, 1915) eine starke Änderung der optischen Konstanten nachgewiesen.

[3]) A. Predwoditeleff und N. Netschaeva, ZS. f. Phys. **32**, 226, 1925.

Die Grenzbedingungen sind im Sinne der angeführten Hypothese an drei Grenzflächen zu erfüllen und führen zu folgenden Formeln für die durchgelassene bzw. absorbierte Lichtenergie:

$$J_d = \frac{64\, n_3^2}{A + B\sin 4\pi\frac{d_2}{\lambda_2} + C\cos 4\pi\frac{d_2}{\lambda_2} + D\sin 4\pi\frac{d_3}{\lambda_3} + E\cos 4\pi\frac{d_3}{\lambda_3}}, \qquad (2)$$

$$A = (a_1^2 + b_1^2)\, e^{\xi}\, e^{\eta} + (a_2^2 + b_2^2)\, e^{\xi} e^{-\eta} + (a_3^2 + b_3^2)\, e^{-\xi} e^{\eta} + (a_4^2 + b_4^2)\, e^{-\xi} e^{-\eta},$$

$$B = 2\,[(a_3 b_1 - a_1 b_3)\, e^{\eta} + (a_4 b_2 - a_2 b_4)\, e^{-\eta}],$$

$$C = 2\,[(a_1 a_3 + b_1 b_3)\, e^{\eta} + (a_2 a_4 + b_2 b_4)\, e^{-\eta}],$$

$$D = 2\Big[(a_2 b_1 - a_1 b_2)\, e^{\xi} + (a_4 b_3 - a_3 b_4)\, e^{-\xi} + (a_2 a_3 + b_2 b_3 - a_1 a_4 - b_1 b_4)\sin 4\pi\frac{d_2}{\lambda_2} + (b_1 a_4 - a_1 b_4 - b_2 a_3 + a_2 b_3)\cos 4\pi\frac{d_2}{\lambda_2}\Big],$$

$$E = 2\Big[(a_1 a_2 + b_1 b_2)\, e^{\xi} + (a_3 a_4 + b_3 b_4)\, e^{-\xi} + (b_1 a_4 - a_1 b_4 + b_2 a_3 - a_2 b_3)\sin 4\pi\frac{d_2}{\lambda_2} + (a_1 a_4 + b_1 b_4 + a_2 a_3 + b_2 b_3)\cos 4\pi\frac{d_2}{\lambda_2}\Big],$$

$$a_1 = \left[(n_2 + n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} + 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 + 1),$$

$$a_2 = \left[(n_2 - n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} + 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 - 1),$$

$$a_3 = \left[(n_2 - n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} - 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 + 1),$$

$$a_4 = \left[(n_2 + n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} - 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 - 1),$$

$$b_1 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} + n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 + n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 + 1),$$

$$b_2 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} + n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 - n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 - 1),$$

$$b_3 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} - n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 - n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 + 1),$$

$$b_4 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} - n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 + n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 - 1),$$

$$\xi = 4\pi k_2 \frac{d_2}{\lambda_2}, \quad \eta = 4\pi k_3 \frac{d_3}{\lambda_3},$$

$$J_a = \frac{A' + B' \sin 4\pi \frac{d_2}{\lambda_2} + C' \cos 4\pi \frac{d_2}{\lambda_2} + D' \sin 4\pi \frac{d_2}{\lambda_3} + E' \cos 4\pi \frac{d_2}{\lambda_3}}{A + B \sin 4\pi \frac{d_2}{\lambda_2} + C \cos 4\pi \frac{d_2}{\lambda_2} + D \sin 4\pi \frac{d_3}{\lambda_3} + E \cos 4\pi \frac{d_3}{\lambda_3}}, \quad (3)$$

$$A' = A - A'', \quad B' = B - B'', \quad C' = C - C'',$$
$$D' = D - D'', \quad E' = E - E'',$$

A'', B'' ... sind dieselben Ausdrücke wie A, B ..., wenn statt a_1, b_1 .. gesetzt wird α_1, β_1 ...

$$\alpha_1 = \left[(n_2 + n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} - 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 + 1),$$

$$\alpha_2 = \left[(n_2 - n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} - 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 - 1),$$

$$\alpha_3 = \left[(n_2 - n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} + 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 + 1),$$

$$\alpha_4 = \left[(n_2 + n_3)\left(\frac{1}{n_2(1+k_2^2)} + 1\right) + \frac{k_2^2}{1+k_2^2}\right](n_3 - 1),$$

$$\beta_1 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} - n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 + n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 + 1),$$

$$\beta_2 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} - n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 - n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 - 1),$$

$$\beta_3 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} + n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 - n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 + 1),$$

$$\beta_4 = \left[\frac{k_2}{1+k_2^2} + n_2 k_2 - \frac{k_2(n_2 + n_3)}{n_2(1+k_2^2)}\right](n_3 - 1).$$

Die Indizes 2 gelten für die Fuchsinschicht, 3 für die Kollodiumschicht.

Tabelle 2.

$n_2 = 2{,}2$, $k_2 = 1{,}23$, $n_3 = 1{,}6$, $k_3 = 0{,}0062$, $c =$ Farbstoffmenge in g/cm².

$4\pi \frac{d_3}{\lambda_3}$	$c \cdot 10^6$	J_d^{-1}	ck	J_a	Δc
π	0,1	1,2	0,18	0,0074	0,0133
1,5 π	0,4	1,6	0,47	0,367	0,172
2 π	0,73	2,1	0,79	0,460	0,364
2,5 π	1,08	2,6	0,95	0,338	0,321
3 π	1,5	3,2	1,18	0,258	0,304
3,5 π	1,9	5,0	1,61	0,431	0,694
4 π	2,38	7,12	1,96	0,485	0,950
4,5 π	2,9	7,24	1,98	0,382	0,756
5 π	3,47	8,99	2,197	0,367	0,806
5,5 π	4,12	17,07	2,837	0,466	1,323
6 π	4,9	25,95	3,255	0,472	1,537
6,5 π	5,6	29,0	3,366	0,442	1,487
7 π	6,45	48,5	3,881	0,463	1,796

In Tabelle 2 sind die berechneten Werte für J_d^{-1}, J_a, Δc angegeben. Die Dämpfung pro Wellenlänge k_3 für Kollodium wurde aus der Anpassung an die experimentelle J_d-Kurve ermittelt.

Es sei zum Schlusse nochmals hervorgehoben, daß der Grundgedanke dieser Arbeit, die periodischen Erscheinungen optischer und lichtelektrischer Natur an dünnen Schichten auf die Erfüllung der Grenzbedingungen der elektromagnetischen Theorie zurückzuführen, durch die Rechnung bestätigt wurde. Die Zusatzannahmen dienten lediglich dazu, um auch die Schwankungsamplituden in quantitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu erhalten.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. E. Lohr durchgeführt, dem ich hier für das stete Interesse und die Förderung der Arbeit meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Brünn, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Juni 1926.

Die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers bei verschiedenen Drucken und in verschiedenen Gasen.

Von S. Kwartin in Wien.

(Eingegangen am 10. Juli 1926.)

Es wird zum ersten Mal die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers im Ehrenhaftschen Kondensator in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken untersucht. Es ergeben sich Unstimmigkeiten, die auf eine eventuelle Korrektur der Einsteinschen Formel schließen lassen. Der Mittelwert der Loschmidtschen Zahl N stimmt mit den üblichen Werten innerhalb der Fehlergrenzen zwar überein, doch schwanken die Einzelwerte von $N = 2{,}6 \cdot 10^{23}$ bis $N = 15{,}2 \cdot 10^{23}$.

§ 1. Zweck der Untersuchung. Während alle früheren Untersuchungen der Brownschen Bewegung sich darauf beschränkten, ein und denselben Probekörper bei einem Gasdruck zu beobachten, gelang es neuerdings Landman[1]), im Ehrenhaftschen Laboratorium einen und denselben Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken auf seine Brownsche Bewegung hin zu untersuchen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man die aus den verschiedenen Drucken erhaltenen Werte von Ladung und Masse, bzw. die Produkte $N.mg$, die die Einsteinsche Theorie zu berechnen gestattet, untereinander vergleicht und so eine direkte Prüfung der Theorie hat.

In vorliegender Arbeit gelang es zum erstenmal, einen und denselben Probekörper nicht nur bei verschiedenen Drucken, sondern auch in verschiedenen Gasen in bezug auf seine Brownsche Bewegung zu untersuchen und dadurch weiteres Material zur Überprüfung dieser Theorie zu gewinnen. Es wurden Gase mit möglichst verschiedenen Konstanten (mittlere freie Weglänge, Reibungskoeffizient) gewählt (N_2, H_2, CO_2), um den Pk. möglichst verschiedenen Bedingungen zu unterwerfen. — Nachher konnte auch ein Vergleich mit aus anderen Berechnungsarten folgenden Werten angestellt werden.

§ 2. Versuchsanordnung und Gang eines Versuchs. Methode des Gaswechsels. Die zur Berechnung der Brownschen Bewegung notwendigen Messungen wurden an einer Ehrenhaftschen Anordnung durchgeführt. Der zu den Messungen verwendete Kondensator

[1]) S. Landman, ZS. f. Phys. **27**, 237, 1924.

ist in einer von J. Mattauch [1]) unlängst erschienenen Arbeit ausführlich beschrieben. Das Gas wurde durch vorsichtiges Öffnen von Kapillaren weggepumpt und der Probekörper mittels einer nach Fletcherschem [2]) Muster unterteilten Kondensatorplatte in der Mitte des Gesichtsfeldes gehalten. Die Beobachtungsoptik war ein vollkommenes Dunkelfeld, die Lichtquelle eine 20-A-Bogenlampe, das Beleuchtungs- und Beobachtungsobjektiv des Mikroskops Reichert 3. Das Selen wurde in einem Kugelrohr mit Hilfe eines Bunsenbrenners verdampft. Ein Stickstoffstrom, welcher einen Kupferofen und Vorlagen von Watte, Glaswolle und P_2O_5 passierte, trieb die Selendampfteilchen in den Kondensator. Die Fall- und Steigzeiten wurden mittels elektromagnetisch auszulösender Stoppuhren gemessen.

Es folgt nun eine kurze Beschreibung der Methode, mittels welcher der Probekörper von einem Gas in ein anderes übergeführt werden konnte. Die Reihenfolge der Gase, in welchen der Probekörper gemessen werden soll, sei z. B. N_2, H_2. Nachdem der Probekörper in N_2 bei verschiedenen Drucken gemessen und wieder auf Atmosphärendruck gebracht ist, wird der Kondensator von dem Röhrensystem, welches ihn mit der Pumpvorrichtung verbindet, mittels Hähnen vollständig abgeschlossen und der Probekörper schwebend erhalten. Aus dem ganzen Röhrensystem wird der Stickstoff nun vollständig ausgepumpt, sodann in dasselbe Wasserstoff bis zu Atmosphärendruck eingelassen. Wir haben nun Atmosphärendruck sowohl im Kondensator, als auch im Röhrensystem, im ersteren Stickstoff, im letzteren Wasserstoff. Der Kondensator kann jetzt vorsichtig geöffnet werden, so daß beide Gase in unmittelbare Berührung kommen können. Es wird nun ebenso gepumpt, als ob wir überall bloß ein Gas hätten. Der im Kondensator befindliche Stickstoff und der Wasserstoff im Röhrensystem wird bis auf den vom Manometer gezeigten Druck gepumpt. Ist ein recht tiefer Druck erreicht — man durfte wegen der enorm lebhaften Brownschen Bewegung nicht zu tief herunterpumpen, um den Probekörper nicht zu verlieren —, so wird der Kondensator abermals vom Röhrensystem abgeschlossen. Man hat jetzt wiederum beiderseits gleichen Druck, nehmen wir an 65,3 mm im Kondensator und ebensoviel im Röhrensystem. Pumpt man nun das Röhrensystem neuerdings vollständig aus, läßt dann H_2 bis genau 65,3 mm ein, läßt beide Gase durch Öffnen unmittelbar in Berührung kommen und läßt jetzt wieder, als ob bloß ein Gas vorhanden

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.
[2]) H. Fletcher, Phys. Rev. **4**, 440, 1914.

wäre, H_2 bis Atmosphärendruck in das ganze System ein, so hat man, wenn der ganze im Kondensator und Röhrensystem befindliche Stickstoff wieder in den Kondensator zurückgedrängt wird — d. h. wenn wir von allen wegen der Diffusion auftretenden Mischungsverhältnissen beider Gase absehen —, im Kondensator weniger als ein Zehntel Stickstoff und mehr als neun Zehntel Wasserstoff. Wird dieser Vorgang wiederholt, so reduziert sich die Stickstoffmenge im Kondensator auf weniger als 1 Proz. der ursprünglichen. Man kann so den Gasaustausch bis zu einer beliebigen Vollständigkeit durchführen.

§ 3. Die Versuchsergebnisse. Die gemessenen Probekörper wollen wir in zwei Gruppen besprechen. Zunächst jene, welche nur bei verschiedenen Drucken gemessen wurden, dann diejenigen, welche in verschiedenen Gasen untersucht wurden. Pk. Nr. 65 wurde sowohl in einer Reihe von Gasen als auch bei verschiedenen Drucken gemessen.

A. Besprechung der bei verschiedenen Drucken gemessenen Pk. In die erste Gruppe gehören die Partikel Nr. 10, 27, 29, 32. Die aus den quantitativen Beziehungen der Einsteinschen Theorie für diese Probekörper folgenden Werte sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. p bedeutet den Druck in mm Hg, $\overline{\lambda^2}$ das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat, B die Beweglichkeit. Nmg[1]) und Ne sind die Produkte der Loschmidtschen Zahl mit dem Gewicht bzw. der Ladung des Probekörpers, E die Schwebespannung, n_f die Anzahl der Fall-, n_s die der Steigzeiten.

Vergleichen wir zunächst die aus der Einsteinschen Formel für die Beweglichkeit folgenden Werte mit denjenigen aus dem Widerstandsgesetz folgenden. Hierzu wurden die Beweglichkeiten als Funktion der mittleren freien Weglänge graphisch aufgetragen.

Tabelle 1. Pk. Nr. 10.

p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
747,3	1,375	1,702	0,916–1,159–1,553	2,995	3,8682	2,222	2,104	7,218	30	30
137,7	3,29	4,073	0,846–1,071–1,435	3,016	3,552	—	—	6,671	30	30
88,05	6,875	8,512	0,576–0,729–0,977	2,060	3,523	—	—	4,541	30	30
53,0	7,347	9,096	0,819–1,037–1,390	2,995	3,465	—	—	6,459	30	30
43,65	9,678	11,872	0,740–0,937–1,256	2,722	3,435	—	—	5,836	30	30
217,4	2,650	3,280	0,760–0,962–1,289	2,720	3,538	—	—	5,992	30	30
738,9	1,178	1,459	0,990–1,253–1,679	1,253	3,545	—	—	7,804	30	30

[1]) Die Nmg-Werte sind mit den rechts- und linksseitigen Schrödingerschen Fehlergrenzen eingetragen.

Tabelle 2. Pk. Nr. 27.

p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
757,2	2,030	2,513	0,518–0,656–0,879	2,753	0,238	1,837	1,900	5,517	30	30
273,4	2,219	2,747	0,859–1,088–1,458	4,193	0,260	—	—	9,151	30	30
158,4	5,982	7,405	0,448–0,563–0,754	2,213	0,255	—	—	4,735	30	30
119,35	4,506	5,579	0,702–0,889–1,191	3,667	0,243	—	—	7,477	30	30
91,45	9,408	11,479	0,405–0,512–0,686	2,200	0,233	—	—	4,274	30	30

Tabelle 3. Pk. Nr. 32.

p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
747,3	2,252	2,887	0,407–0,485–0,597	3,042	0,159	1,669	1,683	5,903	53	53
269,9	3,923	4,856	0,411–0,489–0,606	2,917	0,167	—	—	5,951	50	50
161,9	6,475	8,016	0,330–0,393–0,487	2,539	0,155	—	—	4,783	50	50
114,3	12,005	14,863	0,181–0,216–0,268	1,437	0,150	—	—	2,629	50	50
84,5	6,598	8,168	0,552–0,658–0,815	4,342	0,151	—	—	8,004	50	50
739,2	2,759	3,415	0,318–0,374–0,456	2,408	0,155	—	—	4,552	60	60

Tabelle 4. Pk. Nr. 29.

p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
736,6	2,094	2,603	0,331–0,394–0,485	10,369	0,038	1,554	1,431	7,754	55	55
285,6	3,029	3,765	0,391–0,477–0,601	10,899	0,044	—	—	9,387	40	40
201,5	2,545	3,163	0,635–0,774–0,975	16,729	0,046	—	—	15,233	40	40
153,0	6,615	8,224	0,334–0,398–0,494	5,468	0,073	—	—	7,833	48	48

Die Kurven zeigen ein analoges Verhalten wie die bei Landman [1]) und sollen deshalb hier aus Platzersparnis wegbleiben. Pk. 10 und 27 würden sich eventuell durch eine Gerade ausgleichen lassen. Dagegen zeigen die Punkte des Probekörpers 32 ein ganz eigentümliches Verhalten. Die entsprechende Kurve steigt zunächst rasch an und fällt dann ebenso ab. (Dies ist natürlich auch aus den Daten der Tabelle 3 ersichtlich.)

Es scheint bei diesem Probekörper für einen gewissen Druck ein Maximum der Beweglichkeit zu geben, denn für einen nächsten noch tieferen Druck nimmt die Beweglichkeit wieder ab. Daß man nun in diesem letzteren Falle dieses eigenartige Verhalten der Punkte nicht durch eine zufällige starke rechts- und linksseitige Streuung rechtfertigen kann, folgt daraus, daß eben die beiden letzten Punkte — wie

[1]) l. c. S. 240.

später gezeigt wird — vollständig aus den Fehlergrenzen der vorhergehenden fallen. Auf denselben Umstand weist aber auch die Partikel Nr. 24 Landmans hin. Auch dort geht die Beweglichkeitskurve in dem eben angedeuteten Sinne. Will man die Richtigkeit der für die Berechnung des $\overline{\lambda^2}$ zugrunde gelegten Weissschen Formel nicht anzweifeln, so muß man annehmen, daß das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat der Beweglichkeit nicht proportional ist, also eine Annahme, die mit der Einsteinschen Formel

$$B = \frac{N}{2RT}\overline{\lambda^2}$$

in direktem Widerspruch steht. Selbst wenn wir bei Partikel Nr. 32 bei weiteren noch tieferen Drucken [1]) ein abermaliges starkes rechts- und linksseitiges Streuen der Punkte, also kein ständiges Abfallen der Kurve erwarten wollten, dürften wir auch dann auf keinen linearen Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und mittlerem sekundlichen Verschiebungsquadrat schließen. Vielmehr wäre dann an eine eventuell periodisch an- und absteigende Kurve zu denken. Um diesen ganzen Sachverhalt deutlicher zu erkennen, kann man für unsere Probekörper auch das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat als Funktion der Geschwindigkeit graphisch auftragen.

Aus den Beziehungen

$$v_f = m g B$$

und

$$B = \frac{N}{2RT}\overline{\lambda^2}$$

folgt, daß zwischen v_f und $\overline{\lambda^2}$ ein linearer Zusammenhang besteht. Die entsprechenden Geraden sollten unter Voraussetzung der Konstanz der Masse [2]) durch den Ursprung gehen. Verbinden wir also den ersten Wert für $\overline{\lambda^2}$ mit dem Ursprung durch eine Gerade, so müßten auch die weiteren Punkte auf derselben Geraden liegen. Dem ist aber nicht so, denn die Punkte weichen von dieser Geraden fast immer eindeutig ab.

Was insbesondere das Verhalten des $\overline{\lambda^2}$ mit wechselndem Drucke betrifft, so scheint dieses, wie schon angedeutet, solcher Art zu sein, daß $\overline{\lambda^2}$ bei einem tiefen Drucke ein Maximum erreicht und bei noch tieferen Drucken [1]) abnimmt. Zu bemerken ist noch, daß Partikel 32 und ebenso Partikel 24 bei Landman nach beiden Statistiken das kleinste ist. Da

[1]) Solche konnten wegen der Schwierigkeit der Versuche nicht erreicht werden.

[2]) Diese ist durch die Konstanz der Schwebespannungen gewährleistet.

nun bei den größeren Partikeln dieser Abfall des mittleren sekundlichen Verschiebungsquadrates nicht festgestellt werden konnte, ist es wahrscheinlich, daß mit zunehmendem Radius dieser Abfall der Kurve sich auf tiefere Drucke verschiebt.

Allerdings kann darüber, solange keine Statistik von Probekörpern sehr verschiedener Größe bei recht tiefen Drucken vorliegt, keine endgültige Entscheidung getroffen werden.

Um eine Kontrolle für die Konstanz oder Änderung der Masse zu haben, wurde für alle Drucke die Schwebespannung berechnet. Abgesehen davon, daß bei Pk. Nr. 10 Nmg bei Rückkehr zum Atmosphärendruck auf seinen ursprünglichen Wert zurückkommt — man also mit einem Verdampfen der Partikel nicht rechnen kann —, zeigen die Nmg-Werte bei den Unterdrucken Änderungen, die mit den entsprechenden Schwebespannungen nicht in Einklang zu bringen sind. Während nämlich die für die Unterdrucke berechneten Schwebespannungen als durchaus konstant anzusehen sind, geht die Änderung der Nmg bald nach der einen, bald nach der anderen Richtung. Beim Druck 88,05 liegt Nmg sogar außerhalb der Fehlergrenzen. Noch offensichtlicher sind diese Abweichungen bei 27, 29 und 32. Bei Pk. Nr. 27 ist es nicht nur ein Wert, der außerhalb der Fehlergrenzen der anderen zu liegen kommt. Der dritte Wert weicht vom zweiten, der letzte vom zweiten und vierten ab. Bei Partikel 29 erfährt die Schwebespannung beim vierten Drucke eine erhebliche Zunahme. Dies ist nun durch die nach dem dritten Drucke erfolgte spontane Ladungsänderung begründet. Eben in diesem Falle zeigt der Wert für Nmg vollständige Übereinstimmung mit dem Ausgangspunkt. Während aber für den vorletzten Druck die Änderung der Schwebespannung eine ganz geringfügige ist, liegt Nmg wieder ganz außerhalb der Fehlergrenzen. Am allerauffälligsten sind diese Abweichungen bei Pk. Nr. 32. Auch bei diesem gelang es, nach mehreren Drucken wieder auf Atmosphärendruck zurückzukommen.

Trotzdem nun Anfangs- und Endpunkt gute — d. h. innerhalb der Fehlergrenzen liegende — Übereinstimmung zeigen, fällt der vierte Wert samt seinen Grenzen außerhalb der linksseitigen Grenzen aller vorhergehenden, während der fünfte nicht nur von diesen abweicht, sondern seine linksseitige Fehlergrenze greift nicht einmal in die rechtsseitige des dritten Wertes.

B. Besprechung der in verschiedenen Gasen gemessenen Pk. Gehen wir nun zu denjenigen Probekörpern über, bei

Tabelle 5. Pk. Nr. 81.

Gas	p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
N_2	744,9	1,452	1,776	0,687–0,808–0,986	4,076	1,983	1,968	1,739	8,861	60	60
H_2	744,8	6,416	7,846	0,531–0,610–0,720	2,286	2,669	2,286	2,055	4,054	80	80
CO_2	744,7	2,103	2,572	0,494–0,568–0,670	3,032	1,873	3,032	1,692	6,764	80	80
N_2	740,7	1,882	2,301	0,524–0,617–0,753	3,132	1,971	3,132	1,727	6,908	60	60

Tabelle 6. Pk. Nr. 65.

Gas	p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
N_2	744,0	2,138	2,614	0,467–0,549–0,670	2,436	0,226	1,73	1,739	6,022	60	60
H_2	748,0	5,932	7,229	0,501–0,589–0,719	2,049	0,287	1,768	1,909	4,885	60	60
N_2	739,6	1,534	1,869	0,670–0,788–0,961	3,403	0,231	1,948	1,763	8,296	60	30
CO_2	740,0	1,607	1,965	0,639–0,752–0,917	3,503	0,215	1,922	1,704	8,767	60	50
N_2	742,0	2,044	2,503	0,507–0,583–0,688	2,496	0,235	1,765	1,754	6,231	84	40
N_2	200,6	3,810	3,810	0,644–0,785–1,005	3,217	0,244	—	—	8,39	40	40
N_2	101,0	13,155	16,142	0,294–0,358–0,458	1,277	0,280	—	—	3,826	40	40

Tabelle 7. Pk. Nr. 56.

Gas	p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
N_2	742,3	2,259	2,76	0,389–0,457–0,557	2,223	0,206	1,628	1,611	6,305	60	60
H_2	741,3	4,191	5,122	0,559–0,682–0,873	2,880	0,237	1,874	1,673	8,401	40	40

Tabelle 8. Pk. Nr. 58.

Gas	p	$\overline{\lambda^2}.10^6$	$B.10^{-7}$	$Nmg.10^{-14}$	$Ne.10^{-14}$	E	$a.10^5$ Br.	$a.10^5$ W.	$N.10^{23}$	n_f	n_s
N_2	748,4	2,203	2,692	0,333–0,387–0,472	2,327	0,167	1,540	1,437	7,524	60	60
H_2	746,7	3,298	4,031	0,501–0,651–0,918	3,726	0,175	1,830	1,384	14,171	22	22

welchen Gaswechsel vorgenommen wurde (Tabellen 5 bis 8). Der Pk. wurde nach der eingangs angegebenen Methode von einem Gas in ein anderes übergeführt. Pk. 81 wurde von N_2 in H_2, dann in CO_2 übergeführt, endlich — analog dem wiederholten Atmosphärendruck — in N_2 zurückgeführt. Bei Partikel 65 gelang diese Zurückführung sogar zweimal. Zuerst nach Messung in H_2, dann nach der Messung in CO_2, worauf noch einige Unterdrucke in N_2 verfolgt wurden. Die Partikel 56 und 58 konnten bloß in je zwei Gasen gemessen werden, weil sich Pk. 56 nach Beendigung der Messung in H_2 ablud, wobei der Pk. wegen

der raschen Fallgeschwindigkeit im dünnen Wasserstoff nicht mehr rechtzeitig aufgeladen werden konnte und an die untere Kondensatorplatte fiel. Pk. 58 verschwand während der sehr umständlichen Manipulation des Gasaustausches und konnte nicht mehr gefunden werden.

Pk. 81 ist der einzige, bei dem Abweichungen der Nmg-Werte nur innerhalb der Fehlergrenzen vorkommen, obwohl auch hier die Änderungen dieser mit denen der Schwebespannungen nicht in Einklang zu bringen sind. Der letzte Wert des Pk. 65 liegt samt seiner Fehlergrenzen außerhalb aller vorherigen. Die Partikel 56 und 58, für welche nur je zwei Werte berechnet werden konnten, zeigen wieder dieselbe Unstimmigkeit der Nmg-Werte.

Bei Pk. Nr. 81 vergrößert sich die Schwebespannung beim Übergang zum Wasserstoff in auffallender Weise. Dieselbe Änderung zeigen auch — obgleich in viel geringerem Maße — die übrigen Partikel, bei welchen Gasaustausch vorgenommen wurde. Ob nun diese scheinbare Zunahme der Masse auf den Übergang von einem Gas in das andere zurückzuführen ist oder andere Ursachen hat, konnte nicht festgestellt werden. Immerhin ändert dieser Umstand an den Resultaten nichts, weil einerseits diese auffallende Änderung der Schwebespannung bei den anderen Probekörpern nicht beobachtet wurde, andererseits eben bei Pk. Nr. 81 keine Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen vorkommen.

Was die Radien der Probekörper betrifft, so ergibt sich — sofern man nur die im Stickstoff bei Atmosphärendruck gemessenen betrachtet — ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den nach der Brownschen Bewegung und nach dem Widerstandsgesetz gerechneten Werten. Berechnet man für Atmosphärendruck die Loschmidtschen Zahlen, indem man mg aus dem Widerstandsgesetz ermittelt und dann den Mittelwert der erhaltenen Zahlen nimmt, so bekommt man für N $7{,}2 \cdot 10^{23}$, eine Zahl, die mit der zugrunde gelegten zwar nicht übereinstimmt, ihr aber bei Beachtung der Fehlergrenzen der Versuche ziemlich nahekommt. Hingegen zeigen die Tabellen 1 bis 8, wenn man alle aus den verschiedenen Drucken und Gasen gerechneten Werte in Betracht zieht, Loschmidtsche Zahlen von $2{,}6 \cdot 10^{23}$ bis $15{,}2 \cdot 10^{23}$. Die aus den verschiedenen Drucken und Gasen resultierenden Radien würden wieder dieselben Fehlergrenzen wie die ausführlich besprochenen Nmg-Werte aufweisen.

Zusammenfassung.

1. Die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers wird in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken gemessen. Die Leb-

haftigkeit der Brownschen Bewegung nimmt beim Übergang in ein dünneres Medium (Wasserstoff) geradeso zu wie beim Übergang zu Unterdrucken.

2. Die aus der Einsteinschen Theorie für die verschiedenen Drucke und Gase berechneten Werte (Radius, Masse, Ladung) liegen mit geringen Ausnahmen außerhalb der Schrödingerschen Fehlergrenzen. Insbesondere die Loschmidtschen Zahlen variieren von $2{,}6 \cdot 10^{23}$ bis $15{,}2 \cdot 10^{23}$.

3. Diese Unstimmigkeit wird dahin zu erklären versucht, daß die Ergebnisse der Messung mit der Einsteinschen Formel

$$B = \frac{N}{2RT}\overline{\lambda^2}$$

(wonach also die Beweglichkeit dem mittleren sekundlichen Verschiebungsquadrat direkt proportional wäre) nicht voll übereinstimmen.

4. Wir wollen es offen lassen, ob diese Unstimmigkeiten eine Notwendigkeit einer Korrektur an der Einsteinschen Beziehung beinhalten.

Wien, III. phys. Inst. d. Universität, Juli 1926.

Anomalien bei der Brownschen Bewegung in Gasen.

Von **Bernhard Bäcker** in Wien.

(Eingegangen am 10. Juli 1926.)

Unter der Annahme, daß Fall- und Steigbeweglichkeit identisch sind, müßte das mittlere Verschiebungsquadrat, aus Steig- oder Fallzeiten gerechnet, dasselbe sein. Es wird jedoch unter Verwendung einer großen Statistik (3740 Einzelbeobachtungen an Öl, 7346 an Selen) gezeigt, daß $\bar{\lambda}_s^2 > \bar{\lambda}_f^2 > \bar{\lambda}_H^2$ ist. Da an Öl die Messungen auch bei Unterdrucken ausgeführt worden sind, könnte man die Abweichungen Strömungen zuschreiben, die eventuell beim raschen Pumpen im Kondensator entstehen. Der Verfasser modifizierte daher die Weisssche Formel dahin, daß in sie die Summe der Fall- und Steiggeschwindigkeiten eingeht, wodurch die Wirkung von eventuellen Strömungen eliminiert wird. Aber auch mit dieser Formel konnte die Einsteinsche Beziehung nicht bestätigt werden. — Will man letztere beibehalten, so kann man die Abweichungen nicht auf Strömungen zurückführen, sondern muß andere Ursachen heranziehen. Da aus vielen Messungen hervorgeht, daß das horizontale Verschiebungsquadrat kleiner ist als das vertikale, so erscheint es plausibel für die Tatsache, daß $\bar{\lambda}_s^2 > \bar{\lambda}_f^2 > \bar{\lambda}_H^2$ ist, eine gemeinsame Ursache verantwortlich zu machen. — Es wird darauf hingewiesen, daß die Annahme einer Persistenz der Bewegungsrichtung infolge Einwirkung einer Kraft diese Anomalien erklärt.

§ 1. Einleitung. Im Jahre 1905 stellten Einstein[1]) und Smoluchowski[2]) unabhängig voneinander eine Theorie der Brownschen Bewegung auf. Im Jahre 1907 wurde die Brownsche Bewegung in Gasen durch Ehrenhaft[3]) als solche erkannt und er konnte die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wenigstens der Größenordnung nach bestätigen. Seine Untersuchungen beruhten auf Beobachtungen der zitternden Bewegung von Silber- und Rauchteilchen, die in seinem Kondensator mittels eines elektrischen Feldes ausgeschwebt werden konnten.

Da die Ergebnisse solcher Experimente für die Frage nach der Atomistik der Elektrizität von großer Wichtigkeit sind, folgten Untersuchungen vieler anderer Forscher, die darauf hinausliefen, einerseits mit Hilfe der aus anderen Gebieten der Physik bekannten Loschmidtschen Zahl die Beweglichkeit (Geschwindigkeit pro Krafteinheit), andererseits mit Hilfe der aus einem Widerstandsgesetz bekannten Beweglichkeit die Loschmidtsche Zahl zu bestimmen.

---

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905; **19**, 371, 1906.
[2]) M. v. Smoluchowski, ebenda **21**, 756, 1906.
[3]) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **114** [2a], 1175, 1907.

§ 2. Quantitative Beziehungen zur Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates. Die Beziehung zwischen dem Verschiebungsquadrat und der Beweglichkeit lautet nach Einstein:

$$\bar{\lambda}^2 = \frac{2RT}{N} B, \tag{1}$$

wo B die Beweglichkeit bedeutet, N die Loschmidtsche Zahl, $\overline{\lambda^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat infolge der Brownschen Bewegung, $R = 8{,}32 \cdot 10^7$ die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Das mittlere Verschiebungsquadrat wird experimentell bestimmt 1. durch Beobachtung der Verschiebung eines in einem Medium suspendierten Teilchens von der Ruhelage aus (Ehrenhaft, Perrin); 2. dadurch, daß man ein geladenes Teilchen im Schwerefelde fallen, bzw. im elektrischen Felde steigen läßt (Ehrenhaft, Millikan) und so die Schwankungen der Geschwindigkeiten um die Mittelgeschwindigkeit bestimmt.

Für die letztere Art der Bestimmung leitete Schrödinger[1]) auf dem Wege der Diffusionsgleichung mit entsprechenden Randbedingungen die Beziehung ab:

$$\bar{\lambda}^2 = l^2 \left[\frac{1}{n} \sum_n \frac{1}{t} - \frac{1}{\frac{1}{n} \sum_n t} \right], \tag{2}$$

worin l die von dem Teilchen zurückgelegte Strecke, t die dazugehörige Zeit und n die Anzahl der Einzelmessungen bedeuten.

Eine andere Formel leitete Fletcher ab, die später von Schrödinger korrigiert wurde. Sie lautet:

$$\alpha = \frac{1}{2\bar{\lambda}^2} = \frac{t_g^2}{\pi l v \tau^2} \left(1 - \frac{\pi - 2}{8 \pi \alpha l v}\right)^2, \tag{3}$$

worin t_g die mittlere Fallzeit, v die Geschwindigkeit und $\tau = \frac{t^+ - t^-}{2}$ die halbe Differenz der Mittelzeit jener Zeiten, die größer, und jener, die kleiner sind als das Mittel aller Zeiten bedeuten.

Für den mittleren Fehler des nach (2) berechneten Verschiebungsquadrats findet Schrödinger:

$$\frac{\sqrt{\overline{\lambda_w^2 - \bar{\lambda}^2}}}{\bar{\lambda}^2} = \frac{\sqrt{2n-1}}{n} \sim \sqrt{\frac{2}{n}}. \tag{4}$$

[1]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **16**, 289, 1915. Diese Formel ist unter dem Namen der „Weissschen Formel“ bekannt.

Der mittlere Fehler des nach (3) berechneten $\bar{\lambda}^2$ ist nach Schmid [1]) 1,07 mal größer.

Zur Beurteilung, ob bei einer Zeitenserie die Voraussetzung der Ungeordnetheit der Bewegung erfüllt ist, stellte Schmid die Beziehung auf:

$$\frac{s^+}{n^-} = t_g, \tag{5}$$

worin s^+ die Summe aller Zeiten bedeutet, die größer sind als die Mittelzeit und n^- die Anzahl aller Zeiten, die kleiner sind als das Mittel. Die jeweils sich ergebende Abweichung von dem durch das Kriterium geforderten Zahlenwert wird in Prozenten ausgedrückt durch die Beziehung:

$$k = \left(\frac{s^+}{n^-} - t_g\right) : t_g. \tag{6}$$

Bei Voraussetzung der Kugelgestalt des Teilchens, wo also die Fall- und Steigbeweglichkeit von der Einstellung des Teilchens zur Bewegungsrichtung unabhängig ist, ist es zulässig, $\bar{\lambda}^2$ sowohl aus Steigzeiten wie auch aus den Fallzeiten zu bestimmen. Es müssen in beiden Fällen die Resultate übereinstimmen. Daher kann man auch aus den Gleichungen

$$v_f = B_f m g \tag{7}$$

und

$$v_s = -B_s m g + B_s e \mathfrak{E} \tag{8}$$

$B_f = B_s$ eliminieren, woraus man erhält:

$$e = \frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}} \frac{1}{B}. \tag{9}$$

Hierin bedeuten v_f und v_s Fall- bzw. Steiggeschwindigkeit entsprechend B_f und B_s, e die Ladung, m die Masse des Teilchens, $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, g die Schwerebeschleunigung. Es gelingt also, die Ladung aus direkt meßbaren Größen und aus der Beweglichkeit zu bestimmen.

Je nachdem, ob man B aus Gleichung (1) oder nach einem Widerstandsgesetz bestimmte, ergaben sich oft recht verschiedene Werte für die Ladung. Der Grund dieser Diskrepanzen konnte entweder in Gleichung (1) oder im Widerstandsgesetz liegen. Die weiteren theoretischen und experimentellen Untersuchungen zeigten zunächst, daß das benutzte Stokes-Cunninghamsche einkonstantige Widerstandsgesetz bei sehr kleinen Teilchen durch ein dreikonstantiges vom Knudsen-Weberschen Typus ersetzt werden muß. Die dementsprechende Formel lautet:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}(A + D)e^{-c\frac{a}{l}}\right], \tag{10}$$

[1]) E. Schmid, Wien. Ber. **129** [2a], 9 u. 10, 1920.

worin μ den Koeffizienten der inneren Reibung des Gases, a den Radius des Teilchens, l die mittlere freie Weglänge und A, D, c Konstante bedeuten. Doch wurden auch vermittelst der korrigierten Formel die Diskrepanzen nur in sehr wenigen Fällen und nur teilweise aufgehoben. Das führte dazu, daß der aus dem Widerstandsgesetz gerechnete Radius eines Teilchens mit dem aus der Brownschen Bewegung errechneten nicht übereinstimmte, und zwar waren die Abweichungen bei Öl und bei Metallen in entgegengesetztem Sinne. Die Möglichkeit einer Unvollständigkeit der Einsteinschen Formel wurde vielfach angedeutet, doch konnte weder theoretisch noch experimentell ein stichhaltiger Einwand gefunden werden.

Wir wollen nun zeigen, daß die erwähnte Unstimmigkeit in den Voraussetzungen der Einsteinschen Formel zu suchen ist.

§ 3. Messungen der Brownschen Bewegung bei Atmosphärendruck. Sehr zahlreiche Bestimmungen des mittleren Verschiebungsquadrats führte Weiss[1]) an Silberteilchen in Luft und reinem Stickstoff durch, doch berücksichtigte er nur die Fallbeweglichkeit. Fürth[2]) berechnete aus den Weissschen Daten auch die Steigbeweglichkeiten, und zwar nur aus Zeitenserien, die mehr als 30 Einzelbeobachtungen enthalten. Bei den 16 berechneten Zeitenserien waren die Differenzen zwischen $\bar{\lambda}_f^2$ und $\bar{\lambda}_s^2$ in acht Fällen negativ (d. h. $\bar{\lambda}_s^2$ größer), in sieben Fällen positiv und in einem gleich Null. Fürth führt die Abweichungen auf ungenügende Statistik zurück. Ohne vorläufig dazu Stellung zu nehmen, sei erwähnt, daß in dem genannten Falle die negative Differenz im Mittel 6,5 Proz. beträgt und nach Weglassung eines einzigen Teilchens (Nr. 17, IV), bei dem eine allzugroße Abweichung vorkommt, mehr als 20 Proz. erreicht.

Bei den Messungen von Konstantinowsky[3]) ist in fünf Fällen $\bar{\lambda}_s^2 > \bar{\lambda}_f^2$ in zwei Fällen fast gleich (2 Proz. Abweichung) und in einem Falle (Nr. 1) $\bar{\lambda}_s^2 < \bar{\lambda}_f^2$. Im Mittel beträgt die negative Abweichung 6,5 Proz. Ohne Teilchen Nr. 1, bei dem nur 13 Fall- und 14 Steigzeiten gemessen wurden, beträgt die Abweichung 10 Proz. Auch dieser Verfasser begründet die Unstimmigkeit mit ungenügender Statistik.

Targonski[4]) gelangt aus seinen Versuchen zu dem Resultat, daß 1. größeren Geschwindigkeiten größere Beweglichkeiten entsprechen und

---

[1]) E. Weiss, Wien. Ber. **120** [2a], 1029, 1911.
[2]) R. Fürth, Ann. d. Phys. **60**, 77, 1919.
[3]) D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123** [2a], 1697, 1914.
[4]) K. Targonski, Arch. sc. phys. et nat. (Genf) **41**, 181, 269, 357, 1916.

2. die aus Steigzeiten errechneten Beweglichkeiten größer als die aus Fallzeiten errechneten sind. Er sucht das dadurch zu erklären, daß im Kondensator sich viele Gasionen und amikroskopische Teilchen befinden, deren Einfluß beim Einschalten des elektrischen Feldes sich geltend macht. Warum dieser Einfluß gerade eine Vergrößerung der Brownschen Verschiebung hervorrufen soll, darüber äußert sich der Autor nicht. Es ist klar, daß der Einfluß der amikroskopischen Teilchen im elektrischen Felde derselbe sein wird wie im Schwerefelde. Was die Gasionen anbelangt, so werden diese infolge ihrer großen Beweglichkeit sehr rasch an die Platten gezogen. Außerdem ist zu beachten, daß, damit die Gasionen eine merkliche Vergrößerung der Brownschen Bewegung hervorrufen, ihre Anzahl von derselben Größenordnung sein müßte wie die Anzahl der neutralen Gasmolekeln. Bedenkt man aber, daß in 1 cm^3 Luft, selbst in Atmosphärendruck, sich nur etwa 1000 Ionen befinden, so wird man leicht einsehen, daß das Vorhandensein von Gasionen keinen Einfluß auf die Brownsche Bewegung haben kann.

Außer den Verschiedenheiten der $\bar{\lambda}_f^2$ und $\bar{\lambda}_s^2$ kommen auch Abweichungen dieser Größen von $\bar{\lambda}_H^2$ vor, d. i. von dem Verschiebungsquadrat, das aus Horizontalverschiebungen bestimmt wird.

Da all diesen Untersuchungen eine zu kleine Statistik zugrunde lag, so galt es ein größeres Beobachtungsmaterial zu sammeln, was zum ersten Male durch Schmid[1]) im Ehrenhaftschen Institut geschah. Er maß sowohl die vertikale wie auch die horizontale Verschiebung an Selenteilchen in Stickstoff. Er führte über 10000 Einzelmessungen durch und glaubte zum Resultat zu gelangen, daß sich die Loschmidtsche Zahl eindeutig aus allen Messungen zu 5,93 ergibt. Wir werden später auf diese Arbeit zurückkommen.

§ 4. Besprechung der Messungen bei Unterdrucken und Modifizierung der Weissschen Beziehung. Ein ganz neuer Gedanke liegt in einer Arbeit von Landman[2]) vor. Er beobachtete Ölteilchen in Stickstoff in einem Ehrenhaftschen Kondensator, aus dem durch eine geeignete Pumpvorrichtung das Gas weggepumpt werden konnte. Aus Gleichung (1) in Verbindung mit (7) folgt:

$$N m g = \frac{2RT}{\bar{\lambda}^2} v_f. \tag{11}$$

Mißt man denselben Probekörper bei verschiedenen Drucken, so muß sich wohl die Fallgeschwindigkeit und die Brownsche Bewegung ändern,

[1]) l. c.

[2]) S. Landman, ZS. f. Phys. **27**, 237, 1924.

Nmg sollte aber konstant bleiben. In Tabelle 1 ist in der zweiten Kolonne der Druck, in der sechsten Kolonne Nmg, gerechnet aus v_f und $\bar{\lambda}_f^2$, und in der achten die Anzahl der gemessenen Zeiten eingetragen.

Man sieht, daß die Nmg-Werte bei verschiedenen Drucken nicht konstant sind, trotzdem die Massenkonstanz einerseits durch die Konstanz der Schwebespannung $\mathfrak{E}^*$ und andererseits durch die nochmalige Messung der Geschwindigkeit bei Atmosphärendruck nach den Messungen bei Unterdrucken erwiesen ist.

Da in der Arbeit von Landman[1]) nur die $\bar{\lambda}_f^2$-Werte gerechnet sind, wurden auch die $\bar{\lambda}_s^2$-Werte berechnet und eingetragen. Es zeigt sich fast ausschließlich, daß $\bar{\lambda}_s^2 > \bar{\lambda}_f^2$ ist[2]). Auf ungenügende Statistik läßt sich diese Tatsache nicht zurückführen, da die Zeitenserien verhältnismäßig groß sind und die Abweichungen weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Man könnte nun bei Annahme der Gültigkeit der Einsteinschen Beziehung die erwähnte Tatsache auf eventuelle Strömungen zurückführen, die bei Unterdrucken durch zu rasches Pumpen entstehen können.

Um die Wirkung derselben zu eliminieren, gehen wir folgendermaßen vor: Wenn wir das Vorhandensein von Strömungen annehmen, so muß eine Beziehung für das mittlere Verschiebungsquadrat gefunden werden, in die die Summe der Fall- und Steigegeschwindigkeiten eingeht. Denn um denselben Betrag, um welchen die Vertikalkomponente in einer Richtung vergrößert wird, wird sie in der anderen verkleinert. Die Summe der Geschwindigkeiten wird also frei sein von diesem eventuellen Fehler.

Es seien nun v_f und v_s die Fall- bzw. Steigegeschwindigkeiten, analog t_f und t_s die gemessenen Fall- bzw. Steigzeiten und Δ_f und Δ_s die während der Zeit t_f bzw. t_s erfolgte Verschiebung infolge der Brownschen Bewegung. Dann ist:

$$l = v_f t_f + \Delta_f,$$

ebenso

$$l = v_s t_s + \Delta_s.$$

Durch Addition und Division durch 2 erhalten wir:

$$l = \frac{v_f t_f + v_s t_s}{2} + \frac{\Delta_s + \Delta_f}{2}.$$

---

[1]) Gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit erscheint eine Arbeit von S. Kwartin, der dasselbe Selenteilchen bei verschiedenen Drucken und außerdem in verschiedenen Gasen untersuchte. Seine Resultate stimmen im allgemeinen mit denen von Landman überein.

[2]) Die mittlere Abweichung beträgt 16,05 Proz.

Setzen wir:

$$v^* = v_f + v_s,\ t^* = \frac{v_f t_f + v_s t_s}{2(v_f + v_s)} \quad \text{und} \quad A^* = \frac{A_f + A_s}{2},$$

so erhalten wir:

$$l = v^* t^* + A^*,$$

und daraus:

$$\bar{\lambda}^2 = l^2 \left[\frac{1}{n} \sum_n \frac{1}{t_n^*} - \frac{1}{\frac{1}{n} \sum_n t_n^*} \right]. \tag{12}$$

Unter der Voraussetzung, daß $\sum \frac{A}{t} = 0$ ist, gelangt man leicht zu den Beziehungen:

$$\bar{t}^* = \left(\frac{1}{\frac{1}{t_f} + \frac{1}{t_s}} \right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\overline{1}}{t^*}\right) = \left(\frac{\overline{1}}{t_f}\right) + \left(\frac{\overline{1}}{t_s}\right), \tag{13}$$

wobei die überstrichenen Größen Mittelwerte bedeuten. Diese Beziehung bedarf keiner speziellen theoretischen Begründung, da sie im wesentlichen so abgeleitet wurde wie die Weisssche, die durch Schrödinger später theoretisch fundiert wurde.

Wir haben also eine Beziehung gewonnen, die unabhängig von Strömungen ist. Letztere können dabei auch eine andere als vertikale Richtung haben, denn es werden immer nur die Vertikalkomponenten gemessen. Die vermittelst dieser Beziehung erhaltenen Werte sind unter $\bar{\lambda}^{2*}$ eingetragen.

Um nun die Richtigkeit der Einsteinschen Beziehungen zu überprüfen, muß man die Abhängigkeit der $\bar{\lambda}^{2*}$ von $\frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$ nach Gleichung (1) und (9) untersuchen.

Da auch mit Hilfe von (12) die lineare Beziehung zwischen $\bar{\lambda}^2$ und $\frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}}$ oder, was dasselbe ist, zwischen $\bar{\lambda}^2$ und B nicht bestätigt werden kann, was auch aus der Inkonstanz der Ne-Werte in der neunten Kolonne der Tabelle 1 folgt, muß die Ursache der Abweichungen in der Einsteinschen Beziehung selbst liegen.

Um die Sache noch übersichtlicher zu gestalten, wurden nach dem Knudsen-Weberschen Widerstandsgesetz mit den Konstanten: $A = 0{,}773$, $D = 0{,}400$, $c = 1{,}63$, die Ladungen berechnet. Es wurden zu den früheren Probekörpern noch drei hinzugefügt und in Tabelle 2 in der dritten Kolonne $u = \frac{v_f + v_s}{\mathfrak{E}} \sim B$ eingetragen, in der vierten dagegen die Loschmidtsche Zahl, die durch Division des Ne durch die Ladung ermittelt wurde. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß mit zunehmender Beweglichkeit N abnimmt. Das mittlere N beträgt

Tabelle 1.

Pk. Nr.	p	$\bar{\lambda}_f^2 10^6$	$\bar{\lambda}_s^2 10^6$	$\bar{\lambda}^2 \cdot$	$Nmg\,10^{-14}$	$\mathfrak{E}^\cdot$	$n_f = n_s$	$N\mathfrak{e}^\cdot 10^{-14}$
XV	747,1	0,434	0,612	0,522	5,383	1,805	40	2,347
	141,9	0,642	0,746	0,549	5,815	1,827	40	3,424
	54,0	0,981	2,184	1,066	6,958	1,909	40	3,184
XVII	749,5	0,466	0,557	0,533	3,196	0,852	80	3,313
	93,7	1,623	1,835	1,316	2,053	0,877	80	2,542
	46,05	3,892	4,170	2,760	1,430	0,846	80	2,408
	36,8	4,722	5,120	4,338	1,603	0,925	80	1,904
XVIII	755,9	0,627	0,765	0,712	1,940	0,624	60	2,766
	87,9	1,794	1,692	2,365	1,610	0,629	60	1,975
	47,8	2,969	3,357	3,468	1,682	0,662	60	2,197
	749,3	0,653	0,701	0,733	1,950	0,666	60	2,634
XXIV	756,2	0,680	0,651	0,786	1,314	0,375	40	3,085
	149,1	1,617	2,214	2,080	0,999	0,374	40	2,098
	83,5	1,895	3,379	2,962	1,327	0,385	40	2,224
	58,0	1,323	4,218	3,576	2,425	0,368	40	2,461
130	745,7	0,537	0,535	0,507	3,112	1,044	60	3,212
	131,8	0,950	1,274	1,214	3,333	1,153	60	2,305
	60,0	2,145	1,627	1,746	2,627	1,059	60	2,689
	35,90	2,924	3,058	2,161	2,619	1,149	60	3,137
	28,1	5,246	6,220	3,590	1,896	1,150	60	2,458
	743,1	0,607	0,711	0,573	2,975	1,119	30	2,871

$5{,}54 \cdot 10^{23}$. Schließt man die Werte mit einer größeren als einer 10 pröz. Abweichung [1]) vom Kriterium (6) aus, so erhält man einen Mittelwert für $N = 5{,}545 \cdot 10^{23}$.

Man würde daher geneigt sein, bei der Einsteinschen Beziehung eine Korrektur anzubringen, etwa in der Form

$$\bar{\lambda}^2 \sim B(1 + kB).$$

Dies würde zum Teil die Diskrepanzen zwischen den nach dem Widerstandsgesetz und den nach der Brownschen Bewegung gerechneten Radien aufklären können. Man wäre dazu aber nur dann berechtigt, wenn man die Abweichungen der $\bar{\lambda}_f^2$ und $\bar{\lambda}_s^2$ den Strömungen zuschreiben wollte. Da aber diese nur bei Unterdrucken möglich sind, mußte eine größere Statistik von Messungen bei Atmosphärendruck herangezogen werden.

§ 5. Besprechung der Messungen an Selen und Bariumquecksilberjodid. In der Tabelle 3 sind die Selenteilchen aus der schon erwähnten Arbeit von Schmid eingetragen. Die Abweichungen der $\bar{\lambda}_f^2$ und $\bar{\lambda}_s^2$ vom gemeinschaftlichen Mittel betragen hier im Mittel

[1]) Diese Abweichung ist unter k in der sechsten Kolonne eingetragen.

Tabelle 2.

Pk. Nr.	p	$u\,10^3$	$N 10^{-23}$	n	k Proz.	$\bar{u}\,10^3$	$\bar{N}\,10^{-23}$
XV	747,1	2,479	4,75	40	— 1		
129	758,7	2,857	6,58	40	54		
130	745,7	3,295	6,50	60	4	3,223	6,31
130	743,1	3,329	5,81	30	52		
XVII	749,5	3,573	6,70	80	4,3		
XV	141,9	3,804	6,93	40	2,1		
XVIII	749,3	3,907	5,33	60	— 19,4		
XVIII	755,9	3,985	5,60	60	11,5		
4	753,2	4,171	4,88	60	11,1	4,592	5,62
XXIV	756,2	4,864	6,19	40	— 4,8		
XXVIII	753,1	5,196	5,84	180	— 2		
4	271,9	5,426	5,65	60	— 14		
130	131,8	5,661	4,66	60	10,5		
XV	54,0	6,867	6,44	40	35		
4	160,3	7,186	7,72	60	— 2,8		
XVII	93,7	7,769	5,59	80	8,2	7,789	5,70
XXIV	149,1	8,829	4,24	40	— 4,1		
4	117,8	8,852	7,12	60	4,2		
XVIII	87,9	9,365	3,96	60	— 9,7		
130	60,0	9,499	5,44	60	9,4		
4	91,9	10,716	6,33	60	— 1,5		
XXIV	83,5	13,330	4,50	40	15	12,353	5,36
4	67,2	13,406	4,54	60	6		
XVII	46,05	13,450	4,87	80	— 7		
130	35,9	13,718	6,34	60	— 26,9		
XVIII	47,8	13,420	4,45	60	2,7		
4	54,5	16,099	4,81	60	— 0,8		
XVII	36,8	16,716	3,85	80	— 2,4	17,163	4,73
XXIV	58,0	17,804	4,98	40	9		
130	28,1	17,855	4,97	60	— 4		
4	45,9	19,084	5,69	60	— 24		

nach der Weissschen Formel gerechnet 9,93 Proz., nach der Fletcherschen 12,8 Proz. Die Horizontalverschiebungen sind durchwegs kleiner als die Vertikalverschiebungen. Im Mittel [1]) um 13,13 Proz [2]).

Bedenkt man, daß die Zeitenserien bei Schmid sehr groß sind (die Anzahl der Zeiten n sind in den Kolonnen zwei, drei und vier eingetragen) und daher der mittlere Fehler [3]) verhältnismäßig klein, so muß man in der erwähnten Tatsache eine Gesetzmäßigkeit suchen.

---

[1]) Gemittelt wurde mit einfacher arithmetischer Mittelung, indem jedem Werte als Gewicht die Anzahl der Zeiten beigelegt wurde.

[2]) Es ist daher gar nicht erstaunlich, wenn Schmid für N ungefähr $6 \cdot 10^{23}$ erhält, da er ja aus den drei verschiedenen $\bar{\lambda}^2$ mittelt. Tatsächlich findet man aus seinen Messungen bei arithmetischer Mittelung: $N_f = 6{,}396 \cdot 10^{23}$ und $N_H = 6{,}473 \cdot 10^{23}$.

[3]) Der mittlere Fehler ist nach (4) $\sim \sqrt{\frac{2}{n}}$. Bei 4857 Zeiten beträgt also der Fehler 1,44 Proz.

Tabelle 3.

Pk. Nr.	n_f	n_s	n_H	v_f	v_s	Nach Weiss $\bar{\lambda}_f^2$	Nach Weiss $\bar{\lambda}_s^2$	Nach Fletcher $\bar{\lambda}_f^2$	Nach Fletcher $\bar{\lambda}_s^2$	$\bar{\lambda}_H^2$	k_f	k_s
II	106	108	—	1,83	5,55	2,11	2,13	2,14	2,47	—	— 3,4	— 5
III	160	160	—	1,78	4,20	2,52	2,90	2,49	2,95	—	— 0,8	1,8
IV	896	895	—	1,87	4,97	2,30	2,40	2,31	2,54	—	4,4	— 0,1
V	283	55	—	3,93	2,32	1,64	1,40	1,70	1,42	—	1,5	— 19
		228			2,58		1,46		1,43			— 1,7
VI	100	38	—	2,36	4,36	2,13	1,93	2,34	1,69	—	— 5,5	— 20
		60			3,85		2,09		2,35			— 2,2
VII	475	356	418	2,46	3,29	2,45	2,61	2,40	2,55	1,78	— 5,4	— 2,1
		117			3,30		2,36		2,25			— 0,3
VIII	46	43	—	1,76	1,37	1,25	1,37	1,17	1,37	—	21	10
IX	112	113	—	1,91	3,68	2,01	3,48	1,98	3,29	—	4	— 12,9
X	72	71	—	1,67	2,91	1,73	2,67	1,91	4,36	—	11,1	— 36,8
XI	237	94	—	1,96	2,56	1,38	1,67	1,39	1,61	—	— 7,9	— 8,7
		143			6,61		1,55		1,50			— 2,6
XII	100	106	—	2,12	3,33	2,37	3,79	2,59	3,96	—	— 7	— 24,5
XIII	400	—	420	1,55	—	3,09	—	3,17	—	2,96	1,4	
XIV	400	—	200	0,896	—	4,70	—	4,84	—	4,42	— 3	
XV	200	—	200	1,68	—	2,57	—	2,44	—	2,59	0,5	
XVI	100	—	53	0,717	—	5,72	—	5,47	—	4,74	— 3	
XVII	100	—	100	0,689	—	4,37	—	3,85	—	3,60	8	

Die Daten der Tabelle 1 lassen nun vermuten, daß die Diskrepanzen zwischen $\bar{\lambda}_f^2$ und $\bar{\lambda}_s^2$ bei Unterdrucken größer sind als bei Atmosphärendruck. Da aber aus Messungen bei Unterdrucken nur Serien bis zu 80 Zeiten vorliegen, wurden Tröpfchen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Bariumquecksilberjodid [1]) ($Ba\,Hg\,J_4$) bei 163 mm Hg gemessen.

Das Resultat aus 217 Einzelmessungen von Steig- und von ebensoviel Fallzeiten ergibt eine vollständige Bestätigung der schon erhaltenen Resultate. In Tabelle 4 sind in der dritten Zeile die Verschiebungsquadrate eingetragen [2]).

Tabelle 4.

$p = 163{,}0$ mm Hg. $\quad n_f = n_s = 217.$

	Fallen	Steigen
$\bar{t}$	5,973	8,583
$v \cdot 10^3$	4,805	3,344
$\bar{\lambda}^2 \cdot 10^6$	2,712	3,885
k in Proz.	7,6	— 3,3

[1]) Die Gültigkeit des Widerstandsgesetzes an Teilchen aus diesem Material zeigt M. Reiss in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

[2]) $\bar{\lambda}^2$ wurde nach der Fletcherschen Formel (3) gerechnet.

Die Abweichung der $\bar{\lambda}_f^2$ und $\bar{\lambda}_s^2$ vom gemeinsamen Mittel beträgt hier 17,8 Proz., während der mittlere Fehler 9,5 Proz. beträgt. Die vierte Zeile, die die Abweichung von dem durch das Schmidsche Kriterium geforderten Zahlenwert angibt, zeigt, daß die Zeitenserien sehr gute sind.

Bedenkt man nun, daß den erhaltenen Resultaten über 11000 Einzelmessungen zugrunde liegen, so wird man einsehen, daß alle diese Abweichungen einer und derselben Ursache zuzuschreiben sind.

§ 6. Annahme einer Persistenz der Bewegungsrichtung. Um eine Klärung der oben bewiesenen Diskrepanzen zu versuchen, müssen wir uns vergegenwärtigen, von welchen Voraussetzungen über die Natur der wirkenden Impulse die Einsteinsche, bzw. Smoluchowskische Beziehung abhängig ist. Diese Beziehung, die besagt, daß $A^2 = at$ ist, setzt bekanntlich voraus, daß die Wahrscheinlichkeit für irgend eine Richtung der Molekelbewegung im Raume gleich groß ist, daß also keine Bevorzugung irgend einer Richtung vorhanden ist. Es fragt sich nun, ob und wie die Annahme einer gewissen Persistenz der Bewegungsrichtung (Schwankungen mit Wahrscheinlichkeitsnachwirkung) die Formel modifizieren würde.

Diese Frage, die schon von Smoluchowski[1]) aufgeworfen wurde, hat Fürth[2]) weiter behandelt. Er machte die Annahme, daß „die Richtungen der aufeinanderfolgenden Wege in gewissem Sinne voneinander abhängig seien, insofern nämlich, daß es wahrscheinlicher ist, daß auf eine Verschiebung nach rechts wieder eine solche nach rechts erfolge, als umgekehrt". Er gelangt zu dem Resultat:

$$A^2 = \frac{2\varphi^2}{\beta}(\beta t + e^{-\beta t} - 1), \tag{14}$$

wobei φ^2 identisch ist mit dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\overline{u^2}$ und β mit dem Ausdruck $\frac{W}{m} = \frac{1}{mB}$. Diese Formel stimmt mit der von Ornstein[3]) für die Brownsche Bewegung abgeleiteten Beziehung überein. Sie geht für große Zeiten in die Einsteinsche über, für kleine dagegen liefert sie eine geradlinige, gleichförmige Bewegung. Fürth überprüfte diese Formel an den Bewegungen lebender Infusorien und konnte sie vollständig bestätigen.

---

[1]) M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. **17**, 558, 1916.
[2]) R. Fürth, ZS. f. Phys. **2**, 244, 1920.
[3]) L. S. Ornstein, Proc. Amst. **21**, 96, 1918.

Wenn wir nun die Annahme machen, daß unter der Einwirkung einer Kraft die Brownsche Bewegung eine Persistenz der Bewegungsrichtung aufweist, so lassen sich ohne weiteres die erwähnten Abweichungen der $\overline{\lambda_f^2}$ und $\overline{\lambda_s^2}$ voneinander erklären. Es würde nämlich bei horizontalen Messungen, wo das Teilchen weder der Schwere noch der elektrischen Kraft unterliegt, wo also — nach unserer Annahme — keine Persistenz stattfindet und daher die Voraussetzungen für die Einsteinsche Beziehung gelten, das richtige Verschiebungsquadrat resultieren, während bei der Fallbewegung und um so mehr bei der Steigbewegung, wo die wirkende Kraft immer größer wird, die Beziehung (14) gelten wird.

Ob tatsächlich und warum die Kraft eine Persistenz der Bewegung hervorruft, mag späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Jedenfalls genügt diese Annahme, um die Abweichungen zu erklären.

Universität Wien, III. phys. Institut, Juli 1926.

Weitere Untersuchungen mit dem Zweiröhren- und Vielröhrengenerator kurzer elektrischer Wellen[1]).

Von **M. T. Grechowa** in Moskau.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1926.)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verfassers wird ein Zwei- sowie Vielröhrengenerator für kurze ungedämpfte elektrische Schwingungen beschrieben. Die Abhängigkeit der Wellenlänge und der Intensität der Schwingungen von den Betriebsbedingungen und der Beschaffenheit des äußeren Schwingungskreises wird untersucht. Die Bedingungen, bei welchen bestimmte Obertöne des Schwingungskreises erregt werden, werden festgestellt. Wellenlängen bis zu 18 cm herab sind erhalten worden. Versuche mit der Vielröhrenschaltung, die bis zu der Röhrenzahl 7 ausgeführt worden sind, haben ergeben, daß die Schwingungsintensität schneller als die Röhrenzahl wächst.

In zwei in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsätzen des Verfassers[2]) wurde ein Zweiröhrengenerator kurzer, ungedämpfter elektrischer Wellen beschrieben. Etwas später wurde ein entsprechender Generator von Scheibe[3]) angegeben. Vorliegende Arbeit enthält die Beobachtungsresultate, die mit dem erwähnten Zweiröhrengenerator sowie auch mit einem Vielröhrengenerator von derselben Art erhalten worden sind.

I. Der Generator. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde die gegenüber dem ursprünglichen Schema modifizierte Schaltung des

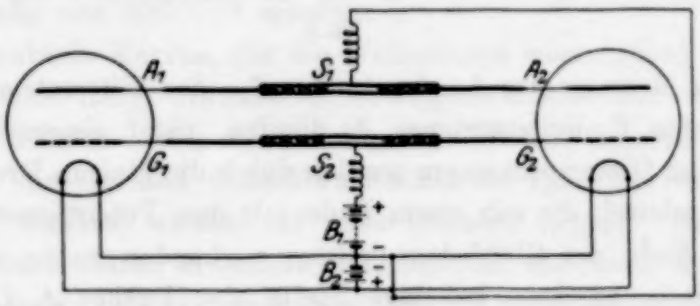


Fig. 1.

Generators benutzt, die schon kurz a. a. O. angegeben worden ist. Dabei erhielt der äußere, die zwei Röhren verbindende Schwingungskreis die einfachere Form eines Lecherschen Zweidrahtsystems. Die Anodenzylinder zweier Elektronenröhren wurden durch den gradlinigen Leiter $A_1 A_2$

[1]) Die Arbeit ist in der Sitzung des Physikalischen Forschungsinstituts am 26. Januar 1926 vorgetragen.)

[2]) M. T. Grechowa, ZS. f. Phys. **35**, 50 und 59, 1925.

[3]) A. Scheibe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **27**, 1, 1926.

verbunden (Fig. 1), dessen Länge verändert werden konnte. Die Gitter der beiden Röhren wurden ebenfalls durch den geradlinigen Leiter $G_1 G_2$ verbunden. Die Gitterspannung wurde einer Batterie B_1 mittels einer Potentiometerschaltung entnommen. Die Anodendrähte $A_1 A_2$ wurden mit dem negativen Ende des Glühfadens verbunden. Der Heizstrom wurde von der Batterie B_2 geliefert und durch zwei parallel geschaltete Schiebewiderstände in üblicher Weise reguliert. In der Fig. 1 sind das Voltmeter und das Amperemeter im Heizstromkreis sowie die Milliamperemeter,

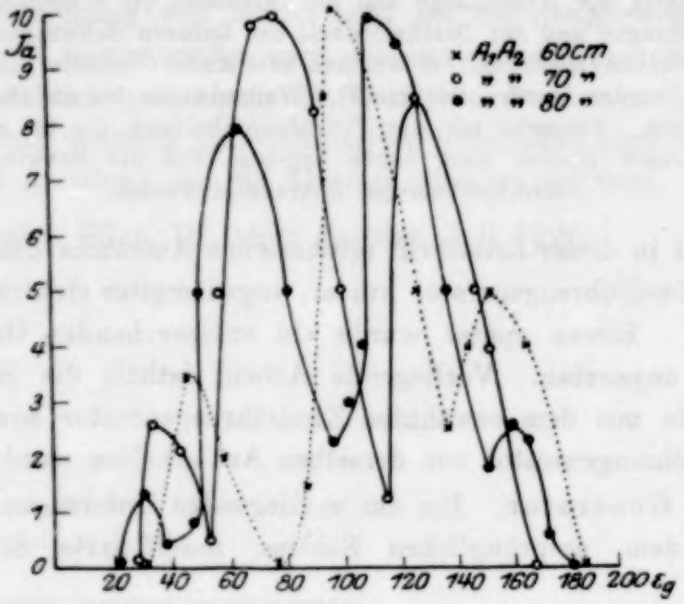


Fig. 2.

welche zur Messung des Anodenstromes I_a, des Gitterstromes I_g sowie des gesamten Emissionsstromes I_e dienten, nicht eingezeichnet. Die Anoden- und Gitterspannungen wurden durch die kleinen Drosselspulen S_1 und S_2 zugeleitet, die mit einem Ende mit dem Potentiometer bzw. dem negativen Ende der Glühfadenzuleitung verbunden waren, und mit dem anderen Ende an jede beliebige Stelle der Drähte $A_1 A_2$ und $G_1 G_2$ angelegt werden konnten.

Die Wellenlänge der erhaltenen Schwingungen wurde mittels eines induktiv mit dem Generator gekoppelten Lecherschen Systems bestimmt. Das Lechersche System bestand aus zwei parallelen Drähten mit zwei Brücken und einem Thermoelement, das parallel einer der Brücken geschaltet war. Der Abstand zwischen dem Lecherschen System und dem Generator konnte beliebig verändert werden.

II. Die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Schwingungskreis, von der Gitterspannung und vom Heizstrom. Die

Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Die Drähte $A_1 A_2$ und $G_1 G_2$, die wir im folgenden als den äußeren Schwingungskreis bezeichnen wollen, bekamen eine bestimmte Länge, und es wurde die Abhängigkeit der Wellenlänge und der Intensität des Anodenstromes I_a von der Gitterspannung E_g bestimmt. In Fig. 2 sind die entsprechenden $I_a E_g$-Kurvenscharen — als Parameter diente hier die Länge des äußeren Schwingungskreises — dargestellt. Die Kurven der Fig. 2 beziehen sich auf die äußeren Schwingungskreislängen von 60, 70 und 80 cm. Die Kurven, die für Schwingungskreislängen von 60 bis 20 cm erhalten worden sind und in Fig. 2 nicht eingetragen wurden, haben das gleiche Aussehen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, wird die Intensität des Anoden-Elektronenstromes, die in unserem Falle, wo $E_a = 0$ ist, der Schwingungsintensität (im Lecherschen System gemessen), parallel verläuft, durch eine Kurve dargestellt, welche aus einer Reihe einzelner „Buckel" besteht. Die Zahl, die Größe und die Lage dieser „Buckel" hängt von der Länge des äußeren Schwingungskreises ab.

Die Gitterspannung wurde während dieser Versuche von 0 bis zu 700 Volt variiert. Bei jeder der dabei benutzten Röhrenarten entstanden jedoch Schwingungen nur bis zu einem bestimmten E_g. So wurden mit den russischen Röhren P 5 des Trusts für Schwachstromindustrie (gewöhnliche Verstärkerröhren mit einem Anodendurchmesser von 9 mm und einem Gitterdurchmesser von 3,5 mm) Schwingungen nur bis zu einer Gitterspannung von 200 Volt erhalten.

Fig. 3 enthält Kurven, die die Wellenlänge wiedergeben, welche bei einer bestimmten Länge des äußeren Schwingungskreises und verschiedenen E_g erhalten wurden. Wie aus der Figur ersichtlich, ergeben alle Gitterspannungen, die ein und demselben Buckel der $I_a E_g$-Kurven der Fig. 2 entsprechen, Punkte, welche auf einer Geraden liegen. Diese Gerade wird von beiden Seiten in Stellen unterbrochen, die einem Minimum des Anodenstromes und der Schwingungsintensität entsprechen. Beim Übergang zu höheren Gitterspannungen, die schon einem neuen Anodenstrombuckel entsprechen, kann die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung durch eine neue Gerade dargestellt werden, die wiederum bei einer Gitterspannung unterbrochen wird, welche dem nächsten Minimum von I_a entspricht usw. An solchen Minimumstellen konnten zuweilen beide Wellen, die längere und die kürzere, gleichzeitig beobachtet werden; die Intensität der Schwingungen war in diesen Punkten gering. Fig. 3 enthält Kurven, die Schwingungskreislängen von 20 bis 80 cm entsprechen.

Da ein System aus zwei parallelen Drähten, die an beiden Enden durch je eine Kapazität (Gitteranode) verbunden sind, mit einer Wellenlänge schwingen muß, die der Grundperiode dieses Schwingungssystems oder einem von dessen unharmonischen Obertönen entspricht, so liegt die

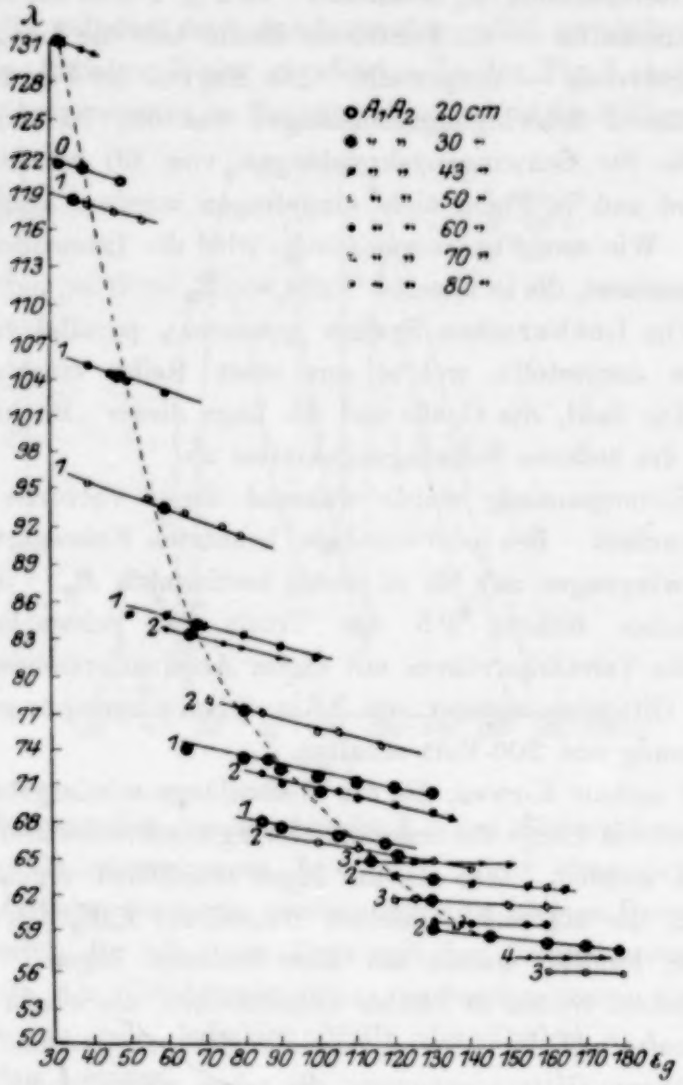


Fig. 3.

Vermutung nahe, daß die beobachteten Wellenlängen dem Grundtone und den Obertönen des Systems der Drähte $A_1 A_2$, $G_1 G_2$ mit den beiden Röhrenkapazitäten an den Enden entsprechen. Diese Vermutung wird durch die Lage der Spannungsknoten und der Spannungsbäuche in den Drähten $A_1 A_2$, $G_1 G_2$ teilweise gestützt. Die ungefähre Lage der Knoten und Bäuche bei Betriebsbedingungen, die verschiedenen „Buckeln" des Anodenstromes entsprechen, ist in Fig. 4 angegeben. Ein Teil der Knoten

und Bäuche wurde in den äußeren Teilen des Schwingungskreises gefunden. Die Lage der übrigen wurde bei Annahme der Voraussetzung festgelegt, daß an den Gittern und den Anoden der Röhren Spannungsbäuche liegen müssen. In der Fig. 4 sind die Spannungsbäuche durch schwarze Punkte, die Spannungsknoten durch kleine Kreuze angegeben. Auf Grund der erwähnten Voraussetzungen und der beobachteten Lage der Schwingungsknoten u. -bäuche schließen wir, daß die Wellenlänge, welche dem Maximum des Anodenstromes im ersten Buckel jeder Kurve der Fig. 2 entspricht, die erste Oberschwingung des entsprechenden schwingenden Systems darstellt. Desgleichen stellt die Wellenlänge, die dem Maximum des zweiten Buckels entspricht, die zweite Oberschwingung desselben Systems dar usw. Wir bezeichnen deswegen die entsprechenden Buckel mit den Nummern 1, 2, 3 usw.

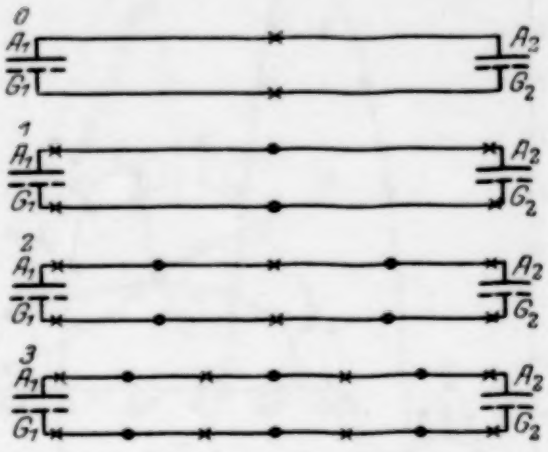


Fig. 4.

Bei kürzeren Schwingungskreisen wurde noch ein „Buckel Nr. Null" aufgefunden, welcher der Grundschwingung des Schwingungssystems entspricht. Von dieser Bezeichnungsweise ist in Fig. 4 und 3 Gebrauch gemacht. In letzterer ist neben jeder Geraden, die die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung darstellt, die Nummer des Buckels und folglich der Oberschwingung angegeben, welcher diese Gerade entspricht.

Wenn wir unsere Aufmerksamkeit darauf lenken, wie sich die Buckel der Anodenstrom-Gitterspannungskurve dem Aussehen und der Lage nach bei einer Änderung des äußeren Schwingungskreises ändern, so sehen wir (Fig. 2), daß bei Vergrößerung der Länge des Schwingungskreises jeder „Buckel" sich nach links, also in der Richtung der kleineren Gitterspannungen, verschiebt. Dabei wird die Höhe des letzten Buckels, der auf der Seite der hohen E_g-Werte liegt, größer, die Höhe des „ersten Buckels" — auf der Seite der kleineren E_g — kleiner. Bei weiterer Vergrößerung der Länge des Schwingungskreises erscheint im Bereiche höherer E_g ein neuer „Buckel", welcher ebenfalls bei weiterer Vergrößerung der Länge des Schwingungskreises zuerst wächst, dann nach Erreichung eines Maximums wieder abnimmt. Diesem Buckel folgt ein anderer usw. Der „Buckel Nr. Null", welcher bei Schwingungskreis-

längen von 15 bis 40 cm zu beobachten ist, verschiebt sich bei größeren Schwingungskreislängen in den Bereich sehr niedriger Gitterspannungen (15 bis 20 Volt), wobei die Schwingungsintensität so gering wird, daß die Wellenlänge nicht mehr bestimmt werden kann.

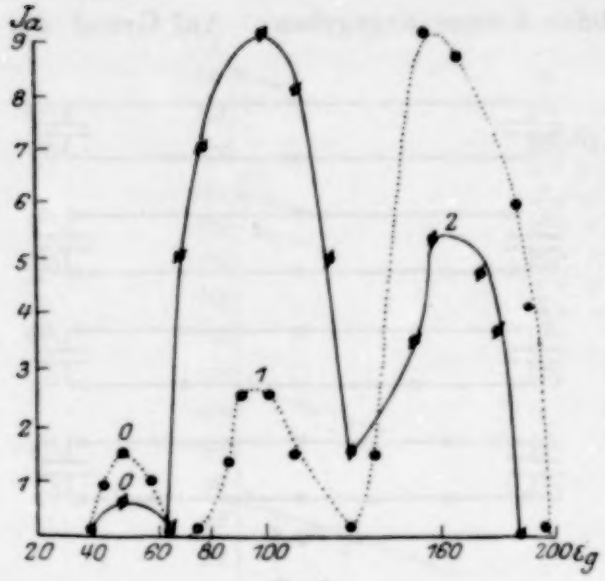


Fig. 5.

Dem Maximum des Anodenstromes entsprach im Bereich desselben Buckels auch immer das Maximum der Schwingungsintensität (im Lecherschen System gemessen); das Verändern und Verschieben der $I_a E_g$-Kurven geschieht so, daß, wenn wir in Fig. 2 die Punkte der Maxima der einzelnen $I_a E_g$-Kurven miteinander verbinden, wir wieder eine glatte Kurve erhalten, die die einzelnen $I_a E_g$-Kurven umhüllt. Das Maximum dieser letzteren Kurve entspricht einer Gitterspannung, welche ungefähr den Mittelwert der Gitterspannungen darstellt, in deren Bereich die Schwingungen überhaupt zu beobachten sind.

In Fig. 3 sind die Wellenlängen, welche bei einer bestimmten Schwingungskreislänge der größten im Bereich des betreffenden „Buckels" beobachteten Intensität entsprechen, durch fette Punkte bezeichnet. Durch diese Punkte ist eine gestrichelte Kurve gezogen, die gut die Bedingung von Barkhausen und Kurz $\lambda^2 E_g = \text{const}$ erfüllt. Die aus den Dimensionen der Röhren nach den Formeln von Scheibe[1]) berechneten Wellenlängen sind jedoch etwas größer als die beobachteten, so daß die Wellenlängenkurve nach Scheibe berechnet etwas höher zu liegen käme als die in Fig. 3 eingezeichnete gestrichelte Kurve.

Aus der Lage der fetten Punkte der Fig. 3 können wir den Schluß ziehen, daß die Wellenlänge, welche bei einer bestimmten Gitterspannung der größten Schwingungsintensität entspricht, davon unabhängig ist, ob wir es mit der ersten Oberschwingung eines bestimmten Schwingungs-

[1]) A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.

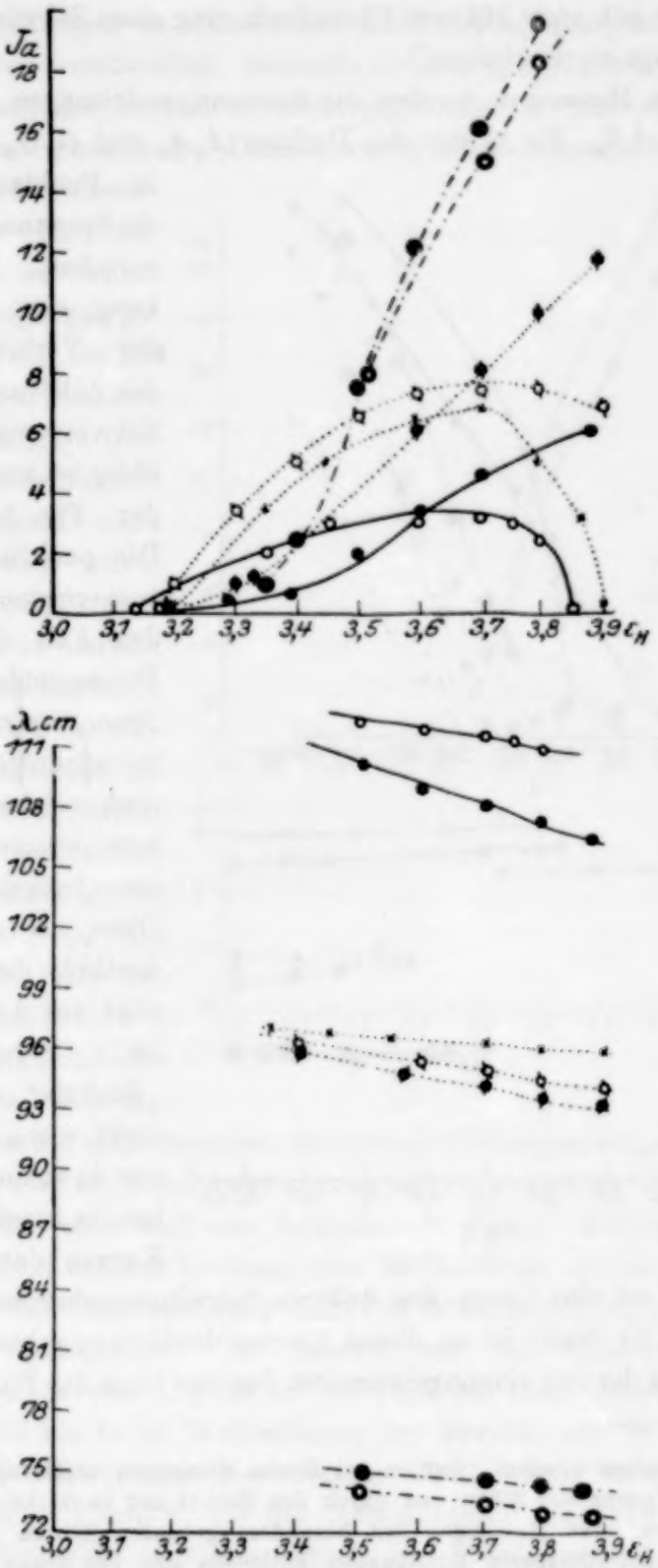

Ja
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
3,0
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
3,6
3,7
3,8
3,9
$\mathfrak{E}_H$
λ cm
111
108
105
102
99
96
93
90
87
84
81
78
75
72

Fig. 6.

kreises oder mit einer höheren Oberschwingung eines Schwingungskreises anderer Länge zu tun haben[1]).

Bei den Messungen wurden die Spannungszuleitungen (die Drosselspulen S_1 und S_2, Fig. 1) mit den Drähten $A_1 A_2$ und $G_1 G_2$ in der Regel in Punkten verbunden, die Spannungsknoten entsprachen. Welche Wirkung eine Veränderung der Verbindungspunkte der Zuleitungen mit dem Schwingungssystem ausübte, ist aus den Kurven der Fig. 5 ersichtlich. Die punktierte bzw. die ausgezogene Kurve stellt den Fall dar, daß die Drosselspulen an den Spannungsknoten der Schwingungen angelegt sind, welche dem zweiten bzw. dem ersten Anodenstrombuckel entsprechen. Diese Kurven zeigen deutlich, daß die Intensität des Anodenstromes im Bereich eines „Buckels" stark herabsinkt, wenn die Zuleitungen in einem Spannungsbauche angelegt sind. Die Kurven der Fig. 5 beziehen sich auf eine Länge des äußeren Schwingungskreises von 30 cm. Der „Buckel Nr. Null" ist an diesen Kurven deutlich zu erkennen. Diese Abhängigkeit der Schwingungsintensität von der Lage der Punkte, wo die

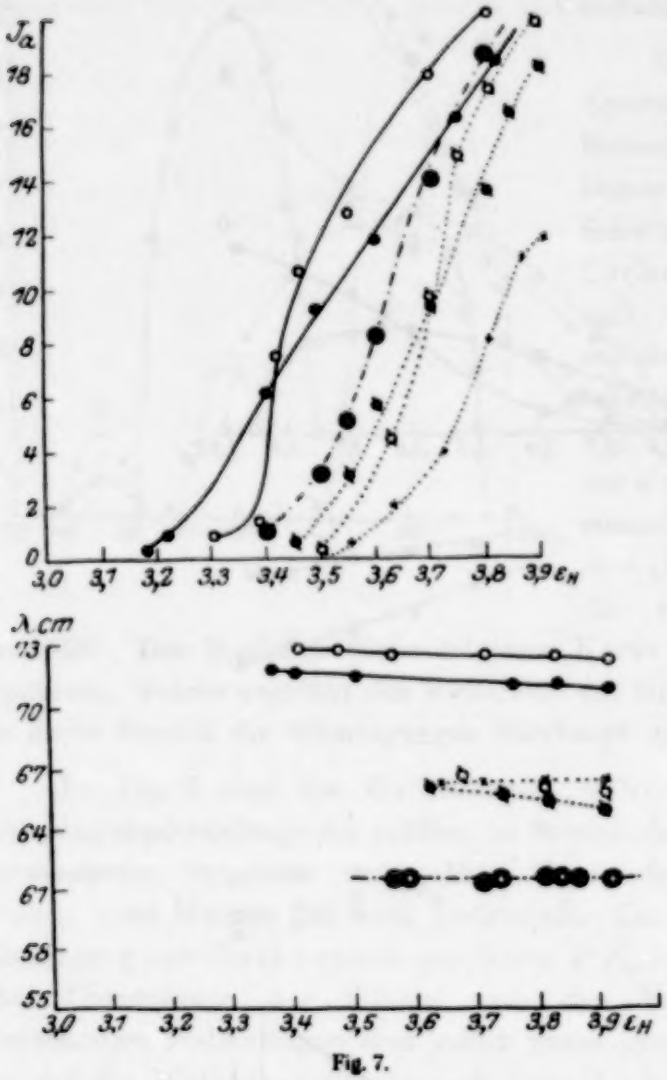


Fig. 7.

[1]) Wie schon erwähnt, war es bei diesen Messungen nicht möglich, die Zuleitungen im Innern der Röhre und durch den Sockel mit in Rechnung zu ziehen. Deshalb werden jetzt Messungen mit besonders gebauten Röhren vorgenommen, die keine unkontrollierbaren Zuleitungen enthalten und bei denen die Obertöne des ganzen schwingenden Systems berechnet werden können.

Spannungszuleitungen an die Drähte des Schwingungssystems angelegt sind, macht es verständlich, weshalb in den $I_a E_g$-Kurven, die in der früheren Arbeit des Verfassers wiedergegehen sind, nur zwei Anodenstrombuckel zu sehen sind. Damals waren die Zuleitungen in der Mitte der Drähte des Schwingungssystems fest angelötet und es waren dadurch Bedingungen geschaffen, welche für die Entstehung des „Buckels Nr. 2" günstig waren. Deshalb war allein dieser Buckel genügend stark ausgeprägt und wurde allein untersucht.

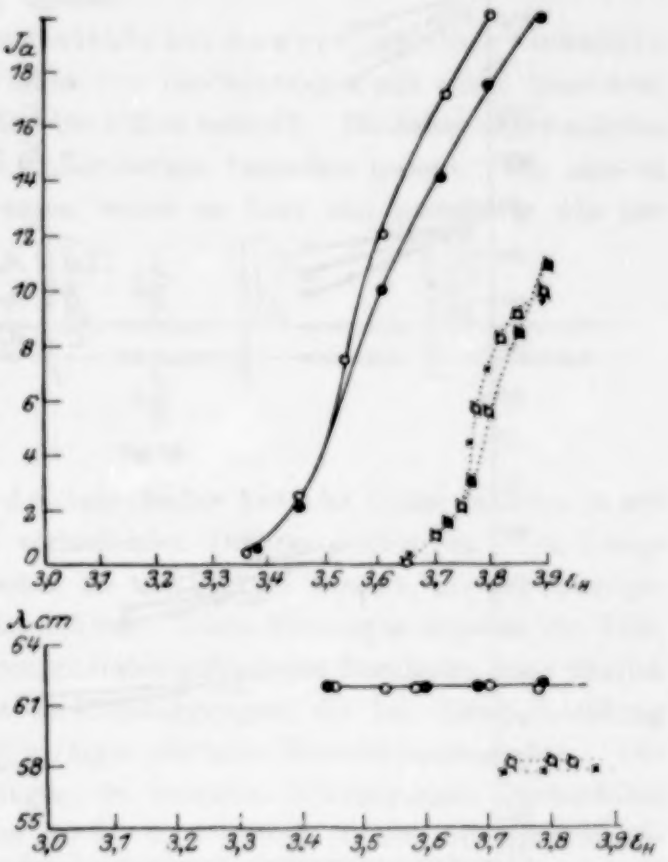


Fig. 8.

Der ganze Bereich der Gitterspannungen, in welchem die Schwingungen erhalten, und die Zahl der Anodenstrombuckel, die beobachtet werden können, hängt im starken Maße von der Röhrenart ab. Mit den 10-Watträhren Г. Б. 2 u. Г. Б. 3 des Radiolaboratoriums von Nishnij-Nowgorod wurden Schwingungen bis zu einer Gitterspannung von 325 Volt erhalten und fünf bis sechs Anodenstrombuckel beobachtet. Dabei hatten einzelne Buckel manchmal eine komplizierte Form. Zuweilen entstand bei den Buckeln höherer Ordnung eine Wellenlänge, die zweimal kürzer war als die der Gitterspannung nach der Beziehung $\lambda^2 E_g = \text{const}$ entsprechende Wellenlänge. So wurden mit den Röhren Г. Б. 3 bei Gitterspannungen von 310 bis zu 325 Volt bei einer Schwingungskreislänge von 10 bis 15 cm Wellenlängen im Bereich von 18 bis 22 statt der nach der Gitterspannung erwarteten 36 bis 44 cm beobachtet.

Die Fig. 6, 7 und 8, die die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Heizstrom darstellen, zerfallen jede in zwei einzelne Teile: der obere Teil gibt die Abhängigkeit des Anodenstromes I_a, der untere Teil jeder

Fig. 6, 7, 8 die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Heizspannung an. Die Kurven der Fig. 6 beziehen sich auf je einen Buckel Nr. 1, die der Fig. 7 auf je einen Buckel Nr. 2 und die Kurven der Fig. 8 auf je einen

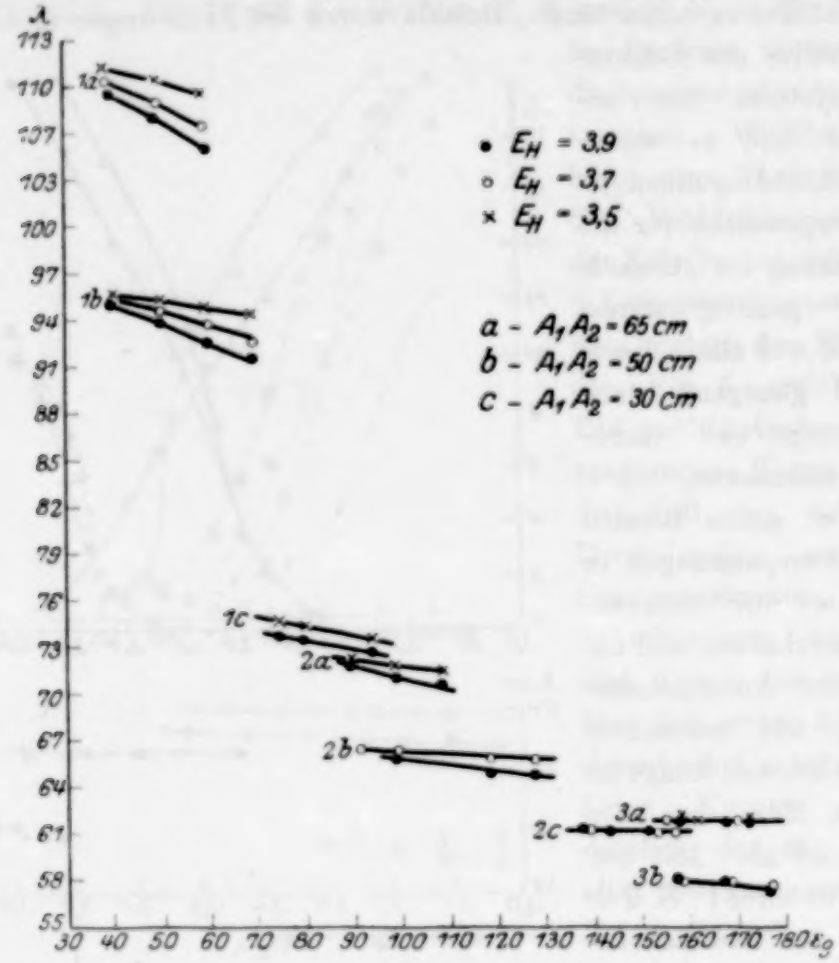


Fig. 9.

Buckel Nr. 3. Alle drei Figuren enthalten Kurven für Schwingungskreislängen von 30, 50 und 65 cm. Bei jeder Figur sind die betreffenden Bezeichnungen angegeben.

Die Beziehung zwischen Heizspannung und Wellenlänge ist aus der verschiedenen Neigung der einzelnen λE_h-Kurven in den unteren Teilen der Fig. 6, 7 und 8 ersichtlich. Die größte Wirkung übt die Intensität d des Heizstromes auf Schwingungen aus, die im Bereich des „ersten Buckels" erhalten werden (Fig. 6). Dabei ist diese Einwirkung desto stärker, je näher die Betriebsbedingungen dem oberen Knick der Kennlinie $I_e E_g$ entsprechen. Im Bereich des zweiten Anodenstrombuckels (Fig. 7), welcher bei höheren Gitterspannungen erhalten wird, ist die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Heizspannung geringer als beim

ersten Buckel. Im Bereich des „dritten Buckels“ scheint die Wellenlänge von der Heizspannung unabhängig zu sein (Fig. 8). Fig. 9, die Beobachtungen im Bereich verschiedener Buckel darstellt, gibt die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung bei verschiedenen Werten der Heizspannung wieder.

III. Beobachtungsresultate bei Anwendung einer einzelnen Röhre. Es wurde eine Reihe von Beobachtungen mit einem Generator ausgeführt, welcher eine einzelne Röhre enthielt. Die dabei angewendeten Röhren waren im hiesigen Laboratorium besonders gebaut. Die inneren Anoden- und Gitterzuleitungen waren so kurz und geradlinig wie nur

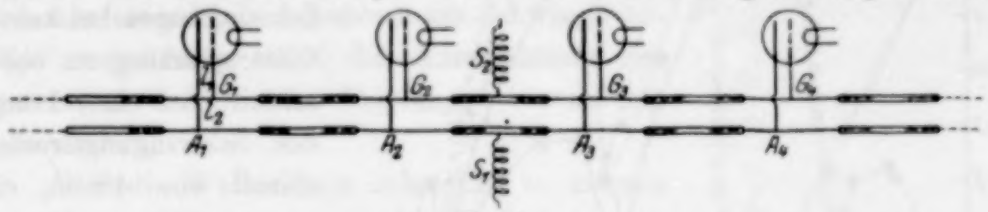


Fig. 10.

möglich gemacht. Der Anodenzylinder und das Gitter wurden je mit einem von zwei parallel verlaufenden Drähten verbunden. Die Länge dieser Drähte wurde zwischen 15 und 125 cm variiert, ihr gegenseitiger Abstand zwischen 1,5 und 0,5 cm. Diese Messungen ergaben ein Bild, das den mit dem Zweiröhrengenerator gefundenen Resultaten ganz ähnlich war. Nur die Intensität der Schwingungen, die bei dieser Schaltung erhalten wurden, war viel geringer als beim Zweiröhrengenerator. Der Bereich der Gitterspannungen, in welchem Schwingungen beobachtbar waren, erstreckte sich von 30 bis zu 100 Volt (Röhre mit Gitterdurchmesser 3 mm und Anodendurchmesser 10 mm). Bei jeder bestimmten Länge des Schwingungskreises (d. h. der mit Anode und Gitter verbundenen parallelen Drähte) wurde nur ein Buckel beobachtet, ein zweiter erwies sich als sehr schwach oder fehlte gänzlich. Die Wellenlängen, die diesem zweiten Buckel entsprechen würden, gehörten zu Gitterspannungen, die an der Grenze oder außerhalb des Bereichs lagen, in welchem die Schwingungen überhaupt beobachtbar waren. Der Buckel, der untersucht werden konnte, erwies sich unserer oben angeführten Bezeichnungsweise und der Lage der Spannungsknoten und -bäuche nach als Buckel Nr. 0, Nr. 1, Nr. 2 usw., je nach der Länge der Paralleldrähte. Ähnlich wie bei dem Zweiröhrengenerator verschob sich bei Vergrößerung dieser Länge jeder Buckel nach der Seite der kleineren Gitterspannungen, wobei er zuerst bis zu einer maximalen Höhe anwuchs, um sich dann wieder zusammenzuziehen. Wenn ein Buckel beinahe im Verschwinden

war, erschien von der Seite der größeren Gitterspannungen her der nächste Anodenstrombuckel. Oder auch, die Schwingungen waren bei einer bestimmten Länge des Schwingungskreises gar nicht zu beobachten, und der nächste Anodenstrombuckel erschien erst bei weiterer Vergrößerung dieser Länge. Zum Beispiel waren bei der erwähnten Röhre — Anode 10 mm, Gitterdurchmesser 3 mm, Fadendurchmesser 0,1 mm — die Schwingungen bei keiner Gitterspannung zu beobachten; bei einer Länge des Schwingungskreises einmal von 40 cm, ein zweites Mal von 95 cm.

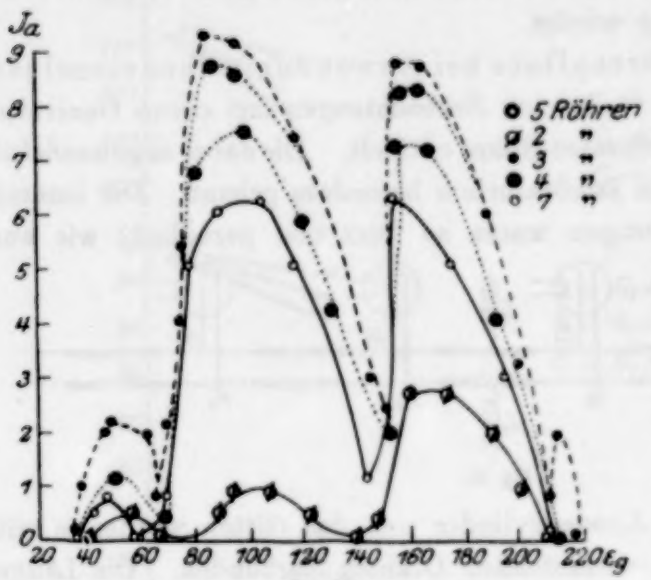


Fig. 11.

Um die größtmöglichste Intensität der Schwingungen zu erhalten, mußten die Spannungszuleitungen in Punkten des Paralleldrahtsystems angelegt werden, welche Spannungsknoten entsprachen.

IV. Der Vielröhrengenerator. Das Schaltungsschema des Vielröhrengenerators ist in Fig. 10 dargestellt; es ist aus dem Schaltungsschema des Zweiröhrengenerators durch Hinzufügen weiterer Röhren entstanden. Da nur eine geringe Zahl Röhren gleicher Art zur Verfügung stand, war es nicht möglich, eine besondere Auswahl von gleichen Röhren zwischen den Röhren jeder Art zu treffen. Die Kurven der Fig. 11 zeigen die Abhängigkeit des Anodenstroms I_a von der Gitterspannung bei der Erzeugung der Schwingungen mittels 2, 3, 4, 5 und 7 Verstärkerröhren P. 5 des Trusts für Schwachstromindustrie. Die Drahtlängen $A_1A_2 = A_2A_3 = \cdots = G_1G_2 = G_2G_3 = \cdots$ betrugen dabei 30 cm. Wie aus Fig. 11 ersichtlich ist, wird die Intensität des Anodenstromes bei der Vermehrung der Zahl der Röhren größer, das Aussehen der I_aE_g-Kurven bleibt aber das frühere. Mit dem Anodenstrom wächst dabei auch die Intensität der Schwingungen. Um einige quantitative Resultate zu erhalten, wurden die von unserem geschlossenen Schwingungskreis ausgestrahlten Wellen mittels eines Rahmens mit Detektor und Zeigergalvanometer (10^{-6} Amp.) in einigen Metern Entfernung vom Generator empfangen. Die Kurve der Fig. 12 gibt die

Abhängigkeit der Stromintensität im Empfänger von der Zahl der Röhren im Generator an. Als Einheit wurde die Stromintensität bei Verwendung von zwei Röhren und bei einer Wellenlänge von 60 cm angenommen. Bei Verschiebung des Empfängers war ein starker Einfluß der Reflexion der Wellen an den Zimmerwänden bemerkbar. Deshalb können die Daten der Fig. 12 nicht als Absolutwerte zur Feststellung der genauen Abhängigkeit der Schwingungsintensität von der Röhrenzahl benutzt werden, obwohl sie alle bei ein und derselben unveränderten festen Stellung des Empfängers erhalten worden sind. Das Ansetzen einer kleinen Antenne am Schwingungskreis vergrößerte stark die Ausstrahlung des Generators und die im Empfänger beobachtete Intensität.

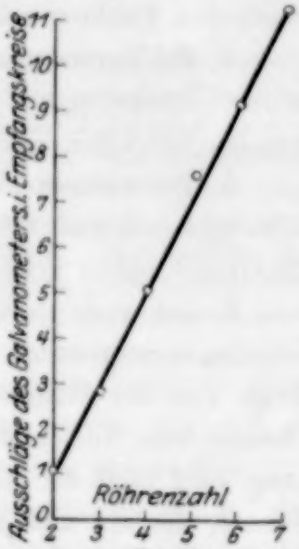


Fig. 12.

Was die Wellenlänge anbetrifft, so zeigten die Messungen in dem mit dem Generator schwach gekoppelten Lecherschen System, daß sie sich bei Vermehrung der Zahl der Röhren des Generators nicht ändert, und daß die Resonanzkurven nur ganz unbedeutend verzerrt werden.

Die Lage der Spannungsknoten und der Spannungsbäuche blieb bei dem Vielröhrengenerator dieselbe wie bei dem Zweiröhrengenerator. Um eine ganz regelmäßige Verteilung der Knoten und Bäuche auf den Paralleldrähten zu erzielen, wurde die Länge $l_1 l_2$ (Fig. 10) dieser Drähte bis zu den mittleren Röhren auf Anraten des Leiters des Radiolaboratoriums in Nishnij-Nowgorod, Prof. Dr. M. A. Bontsch-Brujewitsch, verändert. Dadurch konnten die Unregelmäßigkeiten beseitigt werden, die das Vorhandensein der mittleren Röhren bei gewissen Wellenlängen verursachte.

In der Vielröhrengenerator-Schaltung wurden außer den erwähnten Messungen mit den Verstärkerröhren P. 5 (Gitterdurchmesser 3,5 mm, Anodendurchmesser 9 mm) auch Messungen mit Röhren T. 1 desselben Trusts sowie mit den Röhren Г. Б. 2 und Г. Б. 3 des Radiolaboratoriums in Nishnij-Nowgorod ausgeführt.

V. Zusammenfassung. 1. Bei Verwendung einer schon früher angegebenen und in dieser Arbeit näher beschriebenen Schaltung von zwei oder mehr zylindrischen Elektronenröhren können intensive, kurze, ungedämpfte elektrische Wellen erhalten werden.

2. Es liegt kein Hindernis vor, durch Vermehrung der Röhrenzahl die Intensität der Schwingungen beliebig zu steigern.

3. Die in dieser Arbeit erhaltenen Beobachtungsresultate erlauben uns den Schluß zu ziehen, daß bei Verwendung der hier beschriebenen Zwei- und Vielröhrengeneratoren bei Betriebsbedingungen, die die maximale Intensität der Schwingungen liefern, Wellenlängen erhalten werden, die der Grundschwingung oder einer der Oberschwingungen des Systems entsprechen, das aus den Röhrenkapazitäten und den die Röhren verbindenden Drähten gebildet wird.

4. Bei Veränderung der Gitterspannung tritt an gewissen Stellen eine neue Oberschwingung des erwähnten Systems an Stelle der früheren auf, was das Entstehen eines neuen Maximums in der $I_a E_g$-Kurve zur Folge hat.

5. Bei weiterer Vergrößerung der Gitterspannung verschwinden die Schwingungen und der Anodenstrom. Bei verschiedenen Röhrenarten ist die Grenze, bis zu welcher Schwingungen erhalten werden, eine verschiedene.

6. Bei anderen Gitterspannungen als die, die dem Maximum der Schwingungsintensität entsprechen, wird eine Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung erhalten, welche den Formeln und der Theorie von Scheibe nicht entspricht. Im Bereich jeder Oberschwingung wird statt der Kurve von Scheibe eine Gerade erhalten. Einzelne Gerade, die ein und derselben Länge des Schwingungskreises, aber verschiedenen Betriebsbedingungen entsprechen, bilden ein treppenartiges Gebilde. Bei kleinen Gitterspannungen ist die Neigung der λE_g-Geraden gegen die Abszissenachse kleiner als die Neigung der Kurve von Scheibe. Dabei hängt diese Neigung von der Größe des Emissionsstromes ab. Bei größeren E_g wird die Neigung der λE_g-Geraden noch kleiner, bis diese Gerade schließlich bei hohen Gitterspannungen parallel der Abszissenachse verläuft und von der Größe des Emissionsstromes unabhängig ist. Auf diese Weise ist bei hohen Gitterspannungen die Wellenlänge im Bereich ein und derselben Oberschwingung (ein und desselben Anodenstrombuckels) von der Gitterspannung und der Größe des Emissionsstromes unabhängig, was die Vermutung nahelegt, daß in diesem Falle die Wellenlänge ausschließlich durch die Beschaffenheit des Stromkreises bedingt wird.

Diese Arbeit ist in der Vakuumtechnischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter der Abteilung, Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff, für sein fortdauerndes Interesse an der Arbeit und vielen guten Rat, sowie Herrn Dozent Dr. N. Kapzov für manchen guten Rat meinen tiefen Dank auszusprechen.

Moskau, im Mai 1926.

Der Starkeffekt zweiter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektion der Spektra von He und Li^+.

Von **Ivar Waller** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 21. Juni 1926.)

Der Starkeffekt zweiter Ordnung wird durch Separation der betreffenden Schrödingerschen Gleichung in parabolischen Koordinaten für ein wasserstoffähnliches Atom berechnet. Die Methode besteht darin, die Gleichungen in den parabolischen Koordinaten auf eine Form zu transformieren, deren Lösung eine Entwicklung nach Potenzen der Feldstärke gestattet, wobei die Koeffizienten Polynome sind. Als Bedingungen für die Existenz solcher Lösungen ergeben sich Gleichungen, welche die sukzessiven Näherungen der Energiewerte liefern. Das Ergebnis gestattet eine Anwendung auf das Problem des Heliumatoms und des einfach ionisierten Lithiumatoms, wobei gute Übereinstimmung mit den Messungen erhalten wird.

Einleitung. Die Energieniveaus der stationären Zustände eines aus einem Kern und einem Elektron aufgebauten Atoms, das sich in einem homogenen elektrischen Felde befindet, wurden bekanntlich von Epstein[1]) im Jahre 1916 berechnet. Er ermittelte sowohl die mit der Feldstärke F als auch die mit deren Quadrat proportionalen Glieder der Energiewerte und erhielt daraus den Starkeffekt erster und zweiter Ordnung. Die korrespondenzmäßige Berechnung der Intensitäten der Aufspaltungskomponenten wurde bekanntlich von Kramers ausgeführt.

Die Berechnung jener Energieniveaus nach der von Heisenberg und Schrödinger[2]) gegebenen „Quantenmechanik" gibt für die mit der Feldstärke proportionalen Glieder dasselbe Resultat wie die Rechnung von Epstein. Dies ist mit Anwendung der Heisenbergschen Form der Quantenmechanik von Pauli[3]) gezeigt worden, ferner hat Schrödinger[4]) die Bemerkung gemacht, daß die (freilich noch nicht vollständig publizierte) Störungstheorie seiner Form der Quantenmechanik in jener Näherung die Epsteinsche Formel gibt. Für den Starkeffekt zweiter Ordnung könnte man aber ein anderes Ergebnis erwarten. Die hier nach einer anderen Approximationsmethode als der Schrödingerschen Störungstheorie ausgeführte Rechnung bestätigt das.

---

[1]) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. **50**, 489, 1916; **58**, 553, 1919; siehe auch K. Schwarzschild, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1916, S. 548.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361 (1. Mitteilung), 489 (2. Mitteilung), 734, 1926.

[3]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926.

[4]) 2. Mitteilung.

In § 1 wird die Schrödingersche Wellengleichung des Problems durch eine Näherungsmethode bis zu den mit F^2 proportionalen Größen gelöst. Die dabei benutzte Methode dürfte auch bei anderen Problemen verwendbar sein. In § 2 wird der Vergleich mit der Erfahrung gegeben. Der Effekt zweiter Ordnung ist sehr klein und schwer meßbar, auf diesen Vergleich kann deshalb kein allzu großer Wert gelegt werden. In § 3 wird das Ergebnis des § 1 zur Ermittlung der Rydbergkorrektion bei He und Li^+ benutzt. Dabei soll sich das eine Elektron in einer „äußeren Bahn" befinden, das andere Elektron in der „Grundbahn". Zugleich wird hier eine allgemeine Methode zur Berechnung von Mittelwerten der Form r^s (s ganze Zahl) gegeben, wobei r den Abstand des Elektrons vom Kern in einem aus dem Kern und einem Elektron bestehenden Atom bedeutet.

§ 1. Die Z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems wird in die Feldrichtung gelegt. Die Feldstärke sei F. Die Ladung des Kerns sei Ze; Ladung und Masse des Elektrons seien $-e$ und m. Der Kern soll sich im Ursprung des Koordinatensystems befinden. r sei der Abstand des Elektrons vom Kern. Die Schrödingersche Gleichung des Problems

$$\Delta\psi + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r} - ezF\right)\psi = 0, \quad \left(K = \frac{h}{2\pi}\right) \tag{1}$$

läßt sich mit Anwendung von parabolischen Koordinaten separieren. Setzen wir (die Quadratwurzeln sollen positiv sein)

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{uv}\cos\varphi, \\ y &= \sqrt{uv}\sin\varphi, \\ z &= \tfrac{1}{2}(u - v), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

so folgt

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi &= \frac{1}{u+v}\left\{4\frac{\partial}{\partial u}\left(u\frac{\partial\psi}{\partial u}\right) + 4\frac{\partial}{\partial v}\left(v\frac{\partial\psi}{\partial v}\right) + \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right\}, \\ \frac{Ze^2}{r} - ezF &= \frac{2Ze^2}{u+v} - \frac{1}{2}eF(u - v). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Der Ansatz $\psi = U(u)\,V(v)\,W(\varphi)$ gibt also zunächst

$$\frac{d^2W}{d\varphi^2} = -k^2 W. \tag{4}$$

Wegen der zu fordernden Eindeutigkeit von ψ muß k eine ganze Zahl sein. Ferner folgt

$$\left.\begin{aligned} uU'' + U' - \frac{k^2}{4u}U + \left(\frac{m}{2K^2}Eu - \frac{me}{4K^2}eFu^2 + \alpha\right)U &= 0, \\ vV'' + V' - \frac{k^2}{4v}V + \left(\frac{m}{2K^2}Ev + \frac{me}{4K^2}eFv^2 + \beta\right)V &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wobei

$$\alpha + \beta = \frac{Z m e^2}{K^2}. \tag{6}$$

Wir können bei den folgenden Rechnungen annehmen, daß $k \gtrless 0$. E, α und β sollen so gewählt werden, daß U und V für $u \gtrless 0$ bzw. $v \gtrless 0$ eindeutig, endlich und kontinuierlich sind.

Für $F = 0$ geht das Problem in das von Schrödinger mit Anwendung von Polarkoordinaten behandelte Problem des ungestörten Wasserstoffatoms über. In diesem Falle sei $E = E_0$, $\alpha = \alpha_0$, $\beta = \beta_0$, $U = U_0$, $V = V_0$. Die erste Gleichung (5) gibt dann

$$D_u(U_0) = u\,U_0'' + U_0' - \frac{k^2}{4u} U_0 + \left(\frac{m}{2K^2} E_0 u + \alpha_0\right) U_0 = 0. \tag{7}$$

Ferner ist

$$\alpha_0 + \beta_0 = \frac{Z m e^2}{K^2}. \tag{7'}$$

Die Gleichung (7) und die entsprechende Gleichung in v könnte durch eine Methode diskutiert werden, die derjenigen Methode ähnlich ist, welche von Schrödinger für seine Gleichung in r verwendet worden ist. Unter Benutzung der Tatsache, daß die Balmerserie für die negativen E_0-Werte erhalten wird, können wir einen einfacheren Weg wählen. Setzen wir [$U(u)$ beliebig]

$$U(u) = \xi^{\frac{k}{2}} e^{-\frac{\xi}{2}} X(\xi) \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{\sqrt{-2mE_0}}{K} u, \tag{8}$$

so folgt

$$D_u(U) = \left(\frac{\sqrt{-2mE_0}}{K}\right) \xi^{\frac{k}{2}} e^{-\frac{\xi}{2}} D_\xi(X) \tag{9}$$

mit

$$D_\xi(X) = \xi X'' + (-\xi + k + 1) X' + \left(a_0 - \frac{k+1}{2}\right) X; \tag{9'}$$

dabei sind a_0 und die entsprechende Konstante b_0 durch

$$a_0 = \frac{K}{\sqrt{-2mE_0}} \alpha_0, \quad b_0 = \frac{K}{\sqrt{-2mE_0}} \beta_0 \tag{9''}$$

bestimmt.

Mit Anwendung der Transformation (8) folgt aus (7)

$$D_\xi(X_0) = \xi X_0'' + (-\xi + k + 1) X_0' + \left(a_0 - \frac{k+1}{2}\right) X_0 = 0. \tag{10}$$

$\xi = 0$ und $\xi = \infty$ sind singuläre Stellen dieser Differentialgleichung. In der Umgebung von $\xi = 0$ gibt es ein Integral der Form

$$X_0(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n,$$

welche Reihe in diesem Falle eine „ganze" Funktion darstellen muß. (Das andere Integral des kanonischen Fundamentalsystems für $\xi = 0$ hat dort den Exponenten $-k$, kommt also als Problemlösung nicht in Betracht.) Einsetzen der angegebenen Reihe in (10) und Betrachtung des Quotienten a_{n+1}/a_n ergibt, daß die Funktion $U_0(u)$ nur dann für $\xi = \infty$ endlich ist, wenn die Reihe abbricht, d. h. wenn

$$a_0 - \frac{k+1}{2} = h \quad (h \text{ ganze Zahl} \geqq 0). \tag{11}$$

Die entsprechende Polynomlösung ist die k-te Ableitung $L^{(k)}_{h+k}(\xi)$ des $(h+k)$-ten Laguerreschen Polynoms $L_{h+k}(\xi)$. In der Tat erfüllt L_{h+k} die Differentialgleichung [1])

$$\xi L''_{h+k} + (-\xi + 1) L'_{h+k} + (h+k) L_{h+k} = 0.$$

k-malige Differentiation gibt nach (11) gerade die Gleichung (10) mit $X_0(\xi) = L^{(k)}_{h+k}(\xi)$.

Mit Einführung einer multiplikativen Konstante setzen wir hier

$$X_0(\xi) = \frac{h!}{(h+k)!}(-1)^{h+k} L^{(k)}_{h+k}(\xi) = \sum_{r=0}^{h} A_r \xi^r, \tag{12}$$

wobei

$$A_r = (-1)^{h-r} \frac{(h+k)!\, h!}{(k+r)!\, r!\, (h-r)!}; \tag{12'}$$

z. B. ist $A_h = 1$, $A_{h-1} = -h(h+k)$ usw.

Die zweite Gleichung (5) liefert statt (11)

$$b_0 - \frac{k+1}{2} = j \quad (j \text{ ganze Zahl} \geqq 0). \tag{13}$$

Addition von (11) und (13) gibt nach (7') und (9'') (R = Rydbergkonstante)

$$E_0 = -\frac{m e^4 Z^2}{2 n^2 K^2} = -\frac{R h Z^2}{n^2}, \tag{14}$$

wobei

$$n = h + j + k + 1 \quad (n \text{ ganze Zahl} \geqq 1) \tag{14'}$$

ist. Man sieht ferner, daß

$$h \leqq n - k - 1, \qquad j \leqq n - k - 1$$

sein müssen.

---

[1]) Siehe z. B. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Physik I, S. 78.

Es liegt nun nahe, zur Lösung der Gleichungen (5) die folgenden Ansätze zu machen:

$$\left.\begin{aligned} U &= U_0 + U_1 F + U_2 F^2 \ldots, \\ V &= V_0 + V_1 F + V_2 F^2 \ldots, \\ E &= E_0 + E_1 F + E_2 F^2 \ldots, \\ \alpha &= \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 \ldots, \\ \beta &= \beta_0 - \alpha_1 F - \alpha_2 F^2 \ldots \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Aus der ersten Gleichung (5) folgt dann in erster Näherung die Gleichung (10), ferner in zweiter Näherung

$$D_u(U_1) = \frac{m e}{4 K^2} u^2 U_0 - \frac{m}{2 K^2} E_1 u U_0 - \alpha_1 U_0 \tag{16}$$

und in dritter Näherung

$$D_u(U_2) = \frac{m e}{4 K^2} u^2 U_1 - \frac{m}{2 K^2} E_1 u U_1 - \alpha_1 U_1 - \frac{m}{2 K^2} E_2 u U_0 - \alpha_2 U_0. \tag{17}$$

Wir wollen nun so verfahren, daß wir $U(u)$ in der Form (8) ansetzen, wobei

$$X = X_0 + X_1 F + X_2 F^2 + \cdots \tag{18}$$

X_0 ist dann nach dem oben Gesagten ein Polynom $L^{(k)}_{h+k}(\xi)$. Wir suchen nun auch X_1 und X_2 als Polynome zu bestimmen und machen die entsprechenden Rechnungen bei der zweiten Gleichung (5). Wir erhalten so Funktionen in u und v, welche die Regularitätsbedingungen erfüllen und die Gleichungen (5) bis auf Glieder zweiten Grades in F befriedigen. Als Bedingung für die Existenz von Lösungen der erwähnten Art sollen sich die Energiewerte (bis zu dritter Näherung) ergeben.

Zur Auffindung von Lösungen der erwähnten Art transformieren wir die Gleichungen (16) und (17) mit Anwendung der Substitution (8) auf U_0, U_1 und U_2. Dann folgen, wenn

$$\sigma = \frac{m e}{4 K^2} \left(\frac{K}{\sqrt{-2 m E_0}}\right)^3, \quad \gamma_i = \frac{1}{4} \frac{E_i}{E_0}, \quad a_i = \frac{K}{\sqrt{-2 m E_0}} \alpha_i \tag{19}$$

gesetzt werden, die Gleichungen

$$D_\xi(X_1) = \sigma \xi^2 X_0 + \gamma_1 \xi X_0 - a_1 X_0 \tag{20}$$

und

$$D_\xi(X_2) = \sigma \xi^2 X_1 + \gamma_1 \xi X_1 - a_1 X_1 + \gamma_2 \xi X_0 - a_2 X_0. \tag{21}$$

Wenn X_1 und X_2 Polynome sind, müssen diese die Form

$$X_1 = \sum_{r=0}^{h+2} B_r \xi^r, \quad X_2 = \sum_{r=0}^{h+4} C_r \xi^r \tag{22}$$

haben [1]). Einsetzen in (20) bzw. (21) gibt

$$(r+1)(r+k+1)B_{r+1}+(h-r)B_r=\sigma A_{r-2}+\gamma_1 A_{r-1}-a_1 A_r \quad (21')$$

bzw.

$$\begin{aligned}&(r+1)(r+k+1)C_{r+1}+(h-r)C_r\\&=\sigma B_{r-2}+\gamma_1 B_{r-1}-a_1 B_r+\gamma_2 A_{r-1}-a_2 A_r,\end{aligned} \quad (22')$$

(21') liefert für $r=h+2$ B_{h+2} (da $B_{h+3}=0$ ist), ferner für $r=h+1$ B_{h+1}. Für $r=h$ folgt dann eine Bedingung für γ_1 und a_1, nämlich

$$\gamma_1(2h+k+1)=-\sigma(6h^2+6hk+6h+k^2+3k+2)-a_1. \quad (23)$$

Die zweite Gleichung (5) gibt in derselben Weise

$$\gamma_1(2j+k+1)=\sigma(6j^2+6jk+6j+k^2+3k+2)+a_1. \quad (24)$$

Durch Addition von (23) und (24) findet man, wenn

$$n_e=j-h \qquad (-n+k+1\leqslant n_e\leqslant n-k-1) \quad (25)$$

gesetzt wird, $\gamma_1=3\sigma n_e$. Nach (19) und (14') folgt dann

$$E_1=-\frac{3h^2}{8\pi^2 m e Z}n n_e. \quad (26)$$

In ganz derselben Weise läßt sich auch E_2 berechnen. (22') wird für $r=h+4$, $h+3$, $h+2$, $h+1$ und h aufgeschrieben. Aus den vier ersten Gleichungen ergeben sich sukzessive C_{h+4}, C_{h+3}, C_{h+2} und C_{h+1}. Einsetzung in die fünfte Gleichung liefert eine Bedingung für γ_2 und a_2. Aus der zweiten Gleichung (5) folgt eine entsprechende Bedingung. Elimination von a_2 gibt

$$E_2=-\frac{h^6}{16\cdot(2\pi)^6 m^3 e^6 Z^4}n^4(17n^2-3n_e^2-9k^2+19). \quad (27)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich in der Form nur dadurch von dem von Epstein angegebenen, daß das Glied + 19 hinzugekommen ist. Es ist aber zu beachten, daß nach der neuen Quantenmechanik auch der Wert $k=0$ zugelassen ist. Für kleine Quantenzahlen ergeben sich

---

[1]) Es ist in der Tat leicht zu sehen, daß z. B. $X_1(\xi)$ ein Polynom sein muß. Ist $B_{h+3}\neq 0$, so ergibt die Bestimmung der Koeffizienten nach (21') für X_1 eine „ganze" Funktion, wobei (vgl. die Diskussion der Reihe $\sum_0^\infty a_n\xi^n$ auf S. 638) $e^{-\xi/2}X_1$ für $\xi=+\infty$ unendlich wird. Diejenige allgemeine Lösung von (20), für welche $U(u)$ bei $u=\xi=0$ endlich ist, erhält man, wenn man zu X_1 das mit einer beliebigen Konstante multiplizierte Polynom X_0 addiert. Das andere Integral von (10), d. h. von der aus Gleichung (20) gebildeten homogenen Gleichung, darf nicht in der Lösung vorkommen, weil es für $\xi=0$ unendlich ist. Man sieht also, daß $U(u)$ für $u=\infty$ unendlich ist, wenn $B_{h+3}\neq 0$ ist.

deshalb ganz andere Energiewerte als bei Epstein (für $n = 1$ z. B. der $4^1/_2$fache Wert).

Führen wir statt h, j und k die Bezeichnungen n_1, n_2 und n_3 ein, so folgt

$$E_2 = -\frac{h^6}{16\,(2\pi)^6\, m^3 e^6 Z^4}\, n^4\,(17\,n^2 - 3\,n_e^2 - 9\,n_3^2 + 19), \quad (28)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} n &= n_1 + n_2 + n_3 + 1, \\ n_e &= n_2 - n_1 \end{aligned}\right\} \quad (28')$$

ist.

§ 2. Zunächst soll die Formel (28) mit den direkten Messungen des Starkeffektes zweiter Ordnung von Takamine und Kokubu[1]) und von Foster[2]) verglichen werden.

Nach Sommerfeld[3]) gibt die Epsteinsche Formel für den Starkeffekt zweiter Ordnung bei den Versuchsverhältnissen von Takamine eine Verschiebung der Mittel-(s-) Komponente von $H\gamma$, die 0,5 Å.-E. beträgt. Der von Takamine zuerst angegebene Wert war 1 Å.-E.; auf die Sommerfeldsche Anfrage hat Takamine dann angegeben, daß die Verschiebung möglicherweise nur 0,7 bis 0,8 Å.-E. betragen könnte. Sind in der Epsteinschen Formel $n_1\,n_2\,n_3$ bzw. $m_1\,m_2\,m_3$ die Quantenzahlen der Endbahn bzw. Anfangsbahn, so entspricht bei Epstein jene „Mittelkomponente" den folgenden Übergängen $(m_1\,m_2\,m_3) \to (n_1\,n_2\,n_3)$

$$(113) \to (002), \quad (221) \to (002),$$

die zwei sehr nahe zusammenfallende Linien geben.

Jene Komponente entspricht nach der hier ausgeführten Rechnung den folgenden Übergängen $m_1\,m_2\,m_3 \to n_1\,n_2\,n_3$

$$(112) \to (001), \quad (220) \to (001).$$

Dies ergibt eine mittlere Verschiebung[4]) von 0,6 Å.-E., was dem von Takamine mitgeteilten Wert etwas näher kommt als der Epsteinsche.

Foster hat die Verschiebung zweiter Ordnung bei Aufspaltungskomponenten von H_δ und H_ε gemessen. Er findet bei H_δ als Mittelwert von drei Verschiebungen, welche gleich 0,43, 0,26 und 0,51 Å.-E. waren, den Wert 0,40 Å.-E. Nach der Epsteinschen Formel wäre, ebenso wie nach der hier gegebenen, in allen drei Fällen sehr nahe derselbe Wert 0,30 Å.-E. zu erwarten. Der Unterschied zwischen den beiden Formeln

---

[1]) T. Takamine und N. Kokubu, Mem. Coll. Sci. Kyoto **3**, 271, 1919.
[2]) J. Stuart Foster, Astrophys. Journ. **63**, 191, 1926.
[3]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **65**, 36, 1921.
[4]) Der Unterschied bei den Verschiebungen ist etwa 8 Proz.

ist wegen des hohen n-Wertes sehr klein. Bei H_ε hat Foster die Verschiebung 0,73 Å.-E. gefunden; der theoretische Wert ist 0,79 Å.-E.

§ 3. Wir wollen das Ergebnis für den Starkeffekt zweiter Ordnung in der folgenden Weise auf ein aus zwei Elektronen und einem Z-fach geladenen Kern bestehendes Atom anwenden.

Es wird angenommen, daß solche Zustände des Atoms betrachtet werden können, bei denen das eine Elektron sich in der „Grundbahn" $n = 1$, $k = 0$ (n = Hauptquantenzahl, k = Nebenquantenzahl) befindet, während das andere Elektron in einer äußeren „Bahn" läuft. r sei der „Abstand" des äußeren Elektronsvom Kern. Ferner wird angenommen, daß das äußere Elektron beim System „Kern + inneres Elektron" ein elektrisches Moment $\alpha \frac{e}{r^2}$ erzeugt, das nach derselben Regel wie die durch ein konstantes homogenes elektrisches Feld $F = \frac{e}{r^2}$ beim betreffenden System erzeugte Polarisation berechnet wird. Es wird so gerechnet, als ob das System „Kern + inneres Elektron" wegen dieses Momentes auf das äußere Elektron wie ein Dipol wirkt, der aus zwei sehr nahe liegenden elektrischen Ladungen besteht; dies ergibt am Orte des äußeren Elektrons eine Feldstärke $2\alpha e/r^5$. Für die gesamte potentielle Energie des äußeren Elektrons wird danach gesetzt

$$U(r) = -\frac{Z_e e^2}{r} - \frac{\alpha e^2}{2r^4}, \quad \text{mit} \quad Z_e = Z - 1.$$

Die Konstante α berechnen wir so, als ob die durch das Feld F erzeugte Energieänderung des inneren Elektrons gleich $-\frac{1}{2}\alpha F^2$ wäre [1]). Dann folgt aus der oben abgeleiteten Formel für den Starkeffekt zweiter Ordnung

$$\alpha = \frac{66{,}4}{Z^4} \cdot 10^{-24}. \tag{30}$$

Um die Energieniveaus des äußeren Elektrons bei der potentiellen Energie $U(r)$ zu finden, kann man von der Schrödingerschen Behandlung des ungestörten Wasserstoffatoms ausgehen [2]). Die Lösung von Schrödinger wird in einer Form geschrieben, welche sich auf einen Z_e-fach geladenen Kern bezieht. Statt der Quantenzahlen l, h, k von Schrödinger benutzen wir bzw. n, k, m. Man hat dann die Änderung

[1]) Den Hinweis auf diese Beziehung und damit die Anregung zur Anwendung der Rechnungen in § 1 auf He und Li^+ verdanke ich Herrn Dr. Heisenberg.

[2]) E. Schrödinger, 1. Mitteilung. Die Normierung der Eigenfunktion wird dort nicht gegeben.

der Energiewerte durch die Störungsfunktion $-\alpha e^2/2r^4$ nach der Schrödingerschen Störungstheorie zu berechnen. Man findet so

$$W_{nk} = -\frac{Rh Z_e^2}{n^2} - \frac{\alpha e^2}{2} \cdot \overline{\frac{1}{r^4}}, \tag{31}$$

wobei, wenn ψ_{nkm} eine „auf Eins" normierte Eigenfunktion ist, $\overline{1/r^4}$ den Mittelwert

$$\overline{\frac{1}{r^4}} = \iiint \psi_{nkm}^2 \frac{1}{r^4} dV \tag{31'}$$

darstellt. dV ist das Volumenelement, die Integration ist über den ganzen Raum zu erstrecken.

Die von Schrödinger für Polarkoordinaten r, ϑ, φ berechneten Eigenfunktionen haben die Form

$$\psi_{nkm} = X_{nk}(r)\, Y_{km}(\vartheta, \varphi). \tag{32}$$

$Y_{km}(\vartheta, \varphi)$ ist eine Kugelfunktion. $X_{nk}(r)$ ist durch die Gleichungen

$$X_{nk}(r) = C_{nk}\, \xi^k e^{-\xi/2} L_{n+k}^{(2k+1)}(\xi), \quad \xi = \frac{2 m e^2 Z_e}{K^2 n} r \tag{32'}$$

definiert. C_{nk} ist dabei eine Konstante, $L_{n+k}^{(2k+1)}(\xi)$ ist, in Übereinstimmung mit der früheren Bezeichnung, die $(2k+1)$-te Ableitung des $(n+k)$-ten Laguerreschen Polynoms. Wenn

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty r^2 X_{nk}^2(r)\, dr = 1 \quad \text{und} \quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{km}^2(\vartheta, \varphi) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 1 \\ &\text{ist, folgt} \\ &\iiint \psi_{nkm}^2\, dV = 1, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

d. h. die ψ_{nkm} sind dann normiert. Die zweite Gleichung (33) ist die Normierungsgleichung der Kugelfunktionen; sie läßt sich in bekannter Weise erfüllen. Die erste Gleichung (33) führt auf ein Integral in ξ, das als Spezialfall eines gleich zu behandelnden Integrals auftritt. Die betreffende Gleichung gibt

$$C_{nk}^2 = \left(\frac{2 m e^2 Z_e}{K^2}\right)^3 \frac{(n-k-1)!}{[(n+k)!]^3\, 2n^4}. \tag{34}$$

Statt des Mittelwertes $\overline{1/r^4}$ betrachten wir den allgemeinen Mittelwert (s ganze Zahl)

$$\overline{r^s} = \iiint r^s \psi_{nkm}^2\, dV = \int_0^\infty r^{s+2} X_{nk}^2\, dr. \tag{35}$$

Die Einführung der Variablen ξ liefert

$$\overline{r^s} = C_{n\,k}^2 \left(\frac{K^2 n}{2 m c^2 Z_e}\right)^{s+3} \int_0^\infty \xi^{s+2k+2} e^{-\xi} [L_{n+k}^{(2k+1)}]^2 \, d\xi. \tag{35'}$$

Die Berechnung des hier auftretenden Integrals kann einfach folgendermaßen ausgeführt werden. Für $|t| < 1$ ist identisch in t [1])

$$\sum_{p=0}^\infty \frac{L_p(\xi)}{p!} t^p = \frac{e^{-\frac{\xi t}{1-t}}}{1-t}.$$

r-malige Differentiation gibt

$$\sum_{p=0}^\infty \frac{L_p^{(r)}(\xi)}{p!} t^p = (-1)^r \frac{t^r}{(1-t)^{r+1}} e^{-\frac{\xi t}{1-t}}.$$

Ebenso ist für $|u| < 1$

$$\sum_{p=0}^\infty \frac{L_p^{(r)}(\xi)}{p!} u^p = (-1)^r \frac{u^r}{(1-u)^{r+1}} e^{-\frac{\xi u}{1-u}}.$$

Wir bilden das Produkt der beiden Reihen und multiplizieren die so erhaltenen Gleichungen mit $\xi^{s+2k+2} e^{-\xi}$. Dann folgt durch Integration

$$\sum_{p_1=0}^\infty \sum_{p_2=0}^\infty \frac{t^{p_1} u^{p_2}}{p_1!\, p_2!} \int_0^\infty \xi^{s+2k+2} e^{-\xi} L_{p_1}^{(r)} L_{p_2}^{(r)} \, d\xi$$

$$= \frac{(u t)^r}{[(1-t)(1-u)]^{r+1}} \int_0^\infty \xi^{s+2k+2} e^{-\xi \frac{1-u t}{(1-t)(1-u)}} \, d\xi.$$

Das Integral rechts läßt sich sogleich berechnen, da bekanntlich, wenn n ganze Zahl $\geqq 0$, $k > 0$

$$\int_0^\infty x^n e^{-kx} \, dx = \frac{n!}{k^{n+1}}.$$

Wir erhalten so

$$\int_0^\infty \xi^{s+2k+2} e^{-\xi} [L_{n+k}^{(2k+1)}]^2 \, d\xi = [(n+k)!]^2 (s+2k+2)!\, P_{n\,k}, \tag{36}$$

wobei $P_{n\,k}$ der Koeffizient von $(u t)^{n-k-1}$ in der Entwicklung

$$\frac{[(1-t)(1-u)]^{s+1}}{(1-u t)^{s+2k+3}} \tag{37}$$

ist. Die betreffenden Koeffizienten sind leicht zu finden.

[1]) Siehe z. B. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. 1, S. 78.

Zur Normierung der X_{nk} hat man in (35') $s = 0$ zu setzen. P_{nk} ist dann der Koeffizient von $(ut)^{n-k-1}$ in

$$\frac{1+ut}{(1-ut)^{2k+3}},$$

der sofort als Summe zweier Binominalkoeffizienten erhalten wird.

Bei der Berechnung von $\overline{1/r^4}$ ist P_{nk} der Koeffizient von $(ut)^{n-k-1}$ in der Entwicklung

$$\frac{1}{(1-t)^3\,(1-u)^3}\cdot\frac{1}{(1-ut)^{2k-1}}.$$

Entwickelt man den ersten Bruch nach Potenzen von u und t und setzt dann $q = ut$, so sieht man, daß P_{nk} der Koeffizient von q^{n-k-1} in

$$\frac{1}{(1-q)^{2k-1}}\sum_{p=0}^{\infty}\left[\frac{(p+1)(p+2)}{2}\right]^2 q^p = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{(1-q)^{2k-1}}$$

$$\cdot\frac{d^2}{dq^2}\,\frac{q^2}{(1-q)^3} = \frac{6\,q^2}{(1-q)^{2k+4}} + \frac{6\,q}{(1-q)^{2k+3}} + \frac{1}{(1-q)^{2k+2}}$$

ist. Im letzten Ausdruck läßt sich P_{nk} sogleich bestimmen; man findet

$$P_{nk} = \frac{2\,(n+k)!}{(2k+3)!\,(n-k-1)!}\,[3n^2 - k(k+1)],$$

folglich

$$\overline{\frac{1}{r^4}} = \frac{3}{2}\left(\frac{2\,Rh\,Z_e}{e^2}\right)^4 \frac{1-\dfrac{k(k+1)}{3n^2}}{n^3\,(k-\frac{1}{2})\,k\,(k+\frac{1}{2})\,(k+1)\,(k+\frac{3}{2})}. \tag{38}$$

Führt man dies in (31) ein und bringt dann W_{nk} in die Form

$$W_{nk} = -\frac{Rh\,Z_e^2}{(n-\delta)^3}, \tag{39}$$

so folgt

$$\delta = \frac{3}{4}\,\frac{\alpha\,Z_e^2}{a_H^2}\,\frac{1-\dfrac{k(k+1)}{3n^2}}{(k-\frac{1}{2})\,k\,(k+\frac{1}{2})\,(k+1)\,(k+\frac{3}{2})}, \tag{40}$$

wenn

$$a_H = \frac{e^2}{2\,Rh} = 0{,}532\,.\,10^{-8}\,\text{cm}.$$

Die folgenden Tabellen geben den Vergleich mit der Erfahrung für He ($Z = 2$, $Z_e = 1$) und Li^+ ($Z = 3$, $Z_e = 2$). Dabei ist α aus (30) berechnet.

Die mit * bezeichneten δ-Werte bei He und sämtliche experimentellen δ-Werte bei Li^+ sind von S. Werner[1]) gefunden worden.

Für $k = 0$ wird nach (38) $\overline{1/r^4}$ unendlich. Die Berechnung kann deshalb für die s-Terme nicht gelten. In der Tat muß dann das „Ein-

[1]) S. Werner, Nature, Okt. 17, 1925, sowie Nature 1926 (im Erscheinen).

He

Termserie	k	δ berechnet	δ gemessen für Par-He	δ gemessen für Ortho-He
P	1	$0{,}056 - \frac{0{,}04}{n^2}$	$-0{,}011$	0,069
D	2	$0{,}0026 - \frac{0{,}005}{n^2}$	0,0023*	0,0026*
F	3	$0{,}00045 - \frac{0{,}002}{n^2}$	0,001	0,001

Li^+

Termserie	k	δ berechnet	δ gemessen für Par-Li^+	δ gemessen für Ortho-Li^+
P	1	$0{,}044 - \frac{0{,}03}{n^2}$	$-0{,}015$	$0{,}054 - \frac{0{,}07}{n^2}$
D	2	$0{,}0021 - \frac{0{,}004}{n^2}$	0,0015	$0{,}0029 - \frac{0{,}008}{n^2}$
F	3	$0{,}00035 - \frac{0{,}0014}{n^2}$	—	$\leq 0{,}0002$

tauchen" des äußeren Elektrons berücksichtigt werden. Das, was mechanisch dem Eintauchen entspricht, kann nur allmählich verschwinden. Bei den p-Termen muß noch ein wesentlicher Einfluß dieses „Eintauchens" vorhanden sein.

Beim Vergleich mit der Erfahrung muß weiter beachtet werden, daß der Unterschied zwischen Par- und Ortho-Termen nach Heisenberg[1]) auf eine besondere Resonanzwechselwirkung zwischen äußerem und innerem Elektron zurückzuführen ist, wobei keine scharfe Unterscheidung zwischen der Bindungsart der beiden Elektronen gemacht werden kann. Wir dürfen deshalb hier nur einen Vergleich mit dem Mittelwert der entsprechenden Korrektionen anstellen. Für den Vergleich kommt aus den erwähnten Gründen eigentlich nur der D-Term in Betracht, indem beim F-Term die Korrektionen an den Grenzen der Meßbarkeit liegen. Der in den Tabellen enthaltene Vergleich zeigt deshalb eine befriedigende Übereinstimmung.

Den Herren Professor Bohr, Dr. Kramers und Dr. Heisenberg möchte ich für ihr wertvolles Interesse an dieser Arbeit bestens danken.

Kopenhagen, Universitetets Inst. for teoretisk Fysik, 18. Juni 1926.

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. (Im Erscheinen).

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium.
2. Widerstand von Gold, Zink, Cadmium, Platin, Nickel, Eisen und Silber bis herab zu 1,3° abs. [1]).

Von **Walther Meissner** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 31. Juli 1926.)

Zur Klärung der Frage, ob nur bestimmte Metalle supraleitend werden oder unter geeigneten Bedingungen alle Metalle, ist es erforderlich, möglichst reine Metalle, wenn möglich in Form von Einkristallen, bis zu möglichst tiefer Temperatur zu untersuchen. Die so gewonnenen Zahlen sind auch an sich von Interesse als Grundlage für die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit. Für das Studium der Supraleitfähigkeit bilden diese Messungen eine notwendige Vorarbeit.

Früher [1]) habe ich schon (außer Messungen an Konstantan, Blei und Zinn) Messungen an einer Reihe von Einkristallen aus sehr reinem Gold mitgeteilt. Diese wurden zunächst durch Versuche mit besonders sorgfältig hergestellten und behandelten Einkristallen aus Gold ergänzt. Pohl, Gudden und Flechsig [2]) haben gefunden, daß die lichtelektrische Leitung in Na Cl-Kristallen durch Fehler in der Kristallstruktur ebenso ungünstig beeinflußt wird wie durch Verunreinigungen. Es liegt der Gedanke nahe, daß es auch bei Metallkristallen darauf ankommt, vollkommen einwandfreie Einkristalle zu untersuchen. Bei der Herstellung neuer Einkristalle aus Gold, bei der ich wieder mit den Herren Grüneisen und Goens zusammenarbeiten konnte, ist daher besonders darauf geachtet worden, daß die Kristalle nicht gebogen wurden. Ferner wurden von den hergestellten Kristallen die besten Stücke ausgesucht, z. B. ein solches, das schon in flüssigem Wasserstoff einen möglichst kleinen Widerstand besaß. Ähnlich wurde bei den Einkristallen aus Zink und Cadmium verfahren.

Im folgenden sind die Messungen an den verschiedenen Metallen im einzelnen mitgeteilt und diskutiert. In den Tabellen sind die beobachteten Werte von $r = R_T/R_{273,2}$ (R_T = Widerstand bei T^0 abs.) angegeben, in der untersten Zeile außerdem die Werte von $R_{273,2}$ bei 0° C. Ferner

[1]) 1. Mitteilung siehe W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 689, 1925.
[2]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

sind die r-Werte eingetragen, die man erhält, wenn man unter der Annahme eines konstanten Zusatzwiderstandes die beobachteten r-Werte auf absolut reines Material reduziert mittels der Nernstschen Formel

$$r_{red} = \frac{r - r_0}{1 - r_0}. \qquad (1)$$

Der Wert r_0 von r bei $T = 0$ ist dabei durch Extrapolation der Messungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums gewonnen und in den Tabellen angegeben. Alle durch Interpolation oder Extrapolation gefundenen Werte sind eingeklammert. Die Mittel der so für verschiedene Proben desselben Metalles erhaltenen Werte von r_{red} wird man als vorläufig wahrscheinlichste Werte für ideal reines Metall ansehen können.

1. Messungen an Gold. Das Material für die neuen Einkristalle aus Gold war wieder das von Herrn Mylius gereinigte Gold mit weniger als 0,001 Proz. Verunreinigung. Das Gold befand sich noch in der bei der Gewinnung erhaltenen braunen, flockigen Form. Sofort nach dem Einschmelzen in einem Tiegel aus Marquardtscher Masse der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin wurden die Einkristalle gezogen.

Um genaueren Aufschluß über den Einfluß von Biegungen zu erhalten, wurde der Einkristall Au 4 zu einem fast geschlossenen Ring von 4 cm Durchmesser gebogen und auf einen Glimmerring montiert, während der Einkristall Au 5 ohne jegliche Biegung auf einem Glimmerstreifen befestigt wurde. Die Stromzuführungen waren bei beiden Einkristallen an den Enden angelötet, die Potentialdrähte in einigen Millimetern Entfernung mit federnden Klemmen aus Neusilberblech angepreßt, und zwar so, daß der dünne Potentialdraht aus verzinntem Kupferdraht von 0,15 mm Durchmesser direkt auf dem Einkristalldraht auflag, die Neusilberfeder aber nur auf dem Potentialdraht. Dann braucht die Neusilberfeder nicht lackiert zu sein. Die Potentialdrähte waren außerdem an den Glimmerstreifen so befestigt, daß an ihnen nicht gezerrt werden konnte, die Berührungspunkte der Potentialdrähte mit dem Einkristall also unverändert blieben. Diese Maßregel war auch bei den früheren Messungen schon getroffen. Au 11 ist ein stärkerer Einkristall, der aus einer größeren Reihe von Kristallen ausgesucht wurde, welche die Herren Grüneisen und Goens bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs untersucht hatten. Er hat einen ausnahmsweise kleinen Restwiderstand. Zum Vergleich ist noch der früher untersuchte Einkristall 1 b in Tabelle 1 mit aufgeführt, dessen Restwiderstand nahezu so klein ist wie der von Au 11. Ferner sind die Werte für den gezogenen und gealterten Gold-

draht mit aufgenommen, die sich kaum von den für die Einkristalle Au 4 und Au 5 gültigen unterscheiden. Man sieht, daß das Biegen von Au 4 den r-Wert kaum beeinflußt hat, es müßte denn sein, daß derselbe vor dem Biegen besonders klein gewesen sei. Worauf der kleine r-Wert von Au 1 b und Au 11 in flüssigem Helium zurückzuführen ist, konnte nicht aufgeklärt werden. Man muß annehmen, daß schon verhältnismäßig unbedeutende Unterschiede beim Herstellen und Abkühlen der Kristalle, vielleicht unbedeutende Einschlüsse, von Einfluß sind. Eine Andeutung für ein Supraleitendwerden wurde aber auch bei Au 11 nicht gefunden, obwohl dieser Kristall bis herunter zu 1,3° abs. untersucht wurde.

Die Unterschiede, welche die reduzierten r-Werte bei 20,45 und 83,74° aufweisen, übersteigen die Genauigkeit der Widerstandsmessung und lassen sich auch nicht durch Temperaturdifferenzen in den Bädern völlig erklären. Es scheinen bei der Reduktion nach Formel (1) noch gewisse individuelle Unterschiede zwischen den Goldproben zu bestehen. Doch sind sie nicht so groß, daß sie etwa für den Vergleich einer Theorie mit der Erfahrung wesentlich wären.

2. Messungen an Zink. Das Material war, wie das von den Herren Grüneisen und Goens früher benutzte [1]), Kahlbaumsches Zink, das von Herrn Mylius gereinigt worden war. Es wurden Einkristalle hergestellt, deren Richtung möglichst genau parallel bzw. senkrecht zur hexagonalen Kristallachse war. Die ersteren sind sehr zerbrechlich. Zn 2 ist nach den Messungen gebrochen, hat aber auch bei denselben vermutlich einen Sprung gehabt, da die Messungen in flüssigem Wasserstoff und flüssiger Luft nicht reproduzierbare Werte geben. Der mitgeteilte, in flüssigem Helium gefundene r-Wert kann aber mit keinem wesentlichen Fehler behaftet sein, so daß Zn 2 etwas reiner als Zn 1 zu sein scheint. Zn 3 und Zn 4 unterscheiden sich dadurch, daß bei Zn 3 die Stabachse, die bei beiden senkrecht zur hexagonalen Achse verläuft, senkrecht zu einer Prismenfläche liegt, bei Zn 4 aber unter 60° zur Prismenfläche, was nach der Theorie wegen der Kreissymmetrie zur hexagonalen Achse keinen Einfluß auf den r-Wert hat. Allerdings ist Zn 4 nicht genau $\perp$ zur Achse gerichtet ($\varphi = 66°$). Die reduzierten r-Werte sind erhalten, indem erstens auf die Richtungen genau parallel ($\varphi = 0$) bzw. genau senkrecht ($\varphi = 90°$) zur hexagonalen Achse umgerechnet wurde, und zweitens der Zusatzwiderstand nach der Gleichung (1) in Abzug gebracht wurde. Die Ermittlung der ersteren Korrektion erfolgte

[1]) E. Grüneisen und E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 250, 1924.

Tabelle 1. Widerstand von Au.

He-Dampfdruck mm Hg	T	Au-Einkristalle								Au-Draht	
		Ring 1b $D = 0{,}5$ mm; $L = 4$ cm		Ring 4 $D = 0{,}4$ mm; $L = 12$ cm		Stab 5 $D = 0{,}4$ mm; $L = 5$ cm		Stab 11 $D = 2{,}8$ mm; $L = 3{,}5$ cm		Spule $D = 0{,}3$ mm	
		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	87,43							0,2553	0,2551		
	84,88									0,2480	0,2471
	83,74		(0,2407)	0,2417	0,2409	0,2414	0,2406		(0,2406)		(0,2421)
	81,76	0,2320	0,2317							0,2341	0,2332
	78,86							0,2189	0,2187		
	20,45		$(6{,}07 \cdot 10^{-3})$	$6{,}96_4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}83_0 \cdot 10^{-3}$	$6{,}89_6 \cdot 10^{-3}$	$5{,}85_0 \cdot 10^{-3}$		$(5{,}79 \cdot 10^{-3})$		$(6{,}03 \cdot 10^{-3})$
	20,11	$6{,}42 \cdot 10^{-3}$	$6{,}03 \cdot 10^{-3}$							$7{,}07 \cdot 10^{-3}$	$5{,}99 \cdot 10^{-3}$
	20,10							$6{,}01 \cdot 10^{-3}$	$5{,}72 \cdot 10^{-3}$		
769	4,21							$0{,}29_4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_3 \cdot 10^{-3}$		
762	1,20	$0{,}39 \cdot 10^{-3}$	0	$1{,}14_6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05_5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_3 \cdot 10^{-3}$			$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	0
9,0	1,67			$1{,}14_1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_1 \cdot 10^{-3}$				
7,3	1,61	$0{,}39 \cdot 10^{-3}$	0							$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	0
2,0	1,34							$0{,}29_1 \cdot 01^{-3}$	0		
	0,00°	$(0{,}39 \cdot 10^{-3})$	0	$(1{,}14_0 \cdot 10^{-3})$	0	$(1{,}05_2 \cdot 10^{-3})$	0	$(0{,}29_1 \cdot 10^{-3})$	0	$(1{,}09 \cdot 10^{-3})$	0
	273,2°	$R = 0{,}37 \cdot 10^{-2}\,\Omega$		$R = 1{,}31 \cdot 10^{-2}\,\Omega$		$R = 6{,}02 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 2{,}47 \cdot 10^{-4}\,\Omega$		$R = 0{,}18\,\Omega$	

Tabelle 2. Widerstand von Zink.

He-Dampfdruck mm Hg	T	Zn-Einkristalle									
		Stab 1 ∥ hexagonaler Achse (4°) $D = 0{,}7$ mm; $L = 5$ cm		Stab 2 ∥ hexagonaler Achse (16°) $D = 0{,}7$ mm; $L = 3$ cm		Ring 3; ⊥ hexagonaler Achse (89°); $D = 0{,}9$ mm; $L = 12$ cm					
						3a		3b		3a und b	
		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	83,74	0,2351	0,2337	—	—	0,2193	0,2170	0,2198	0,2173	0,2197	0,2172
	20,45	$8{,}73_6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}93_9 \cdot 10^{-3}$	—	—	$9{,}05 \cdot 10^{-3}$	$5{,}90 \cdot 10^{-3}$	$9{,}06 \cdot 10^{-3}$	$5{,}91 \cdot 10^{-3}$	$9{,}06 \cdot 10^{-3}$	$5{,}90 \cdot 10^{-3}$
	20,42										
767	4,21	$1{,}83_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02_3 \cdot 10^{-3}$								
763	4,20			$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	—						
762	4,20					$3{,}17 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}16 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}18 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$
9,4	1,68			$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	—						
9,0	1,67	$1{,}81_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_3 \cdot 10^{-3}$			$3{,}16 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}17 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}18 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$
	0,00°	$(1{,}81_0 \cdot 10^{-3})$	—	$(1{,}40 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}17 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}17 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}18 \cdot 10^{-3})$	—
	273,20°	$R = 7{,}78 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 7 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 6{,}10 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 5{,}57 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 11{,}67 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	

He-Dampfdruck mm Hg	T	Zn-Einkristalle						Zn-Draht			
		Stab 4 ⊥ hexagonaler Achse (66°) $D = 0{,}6$ mm; $L = 5$ cm		Band 5 0,1 mm dick; $L = 5$ cm		Stab 67 ⊥ hexagonaler Achse (84,5°) $D = 1{,}3$ mm; $L = 5$ cm		Ring I, ungealtert $D = 0{,}25$ mm; $L = 12$ cm		Ring II, gealtert $D = 0{,}25$ mm; $L = 12$ cm	
		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	83,74	0,2221	0,2171	0,2203	0,2179	(0,2195)	(0,2182)	0,2305	0,2251	(0,2305)	(0,2267)
	82,48					0,2141	0,2128			0,2254	0,2216
	20,45	$8{,}94 \cdot 10^{-3}$	$6{,}11 \cdot 10^{-3}$	$9{,}06 \cdot 10^{-3}$	$5{,}96 \cdot 10^{-3}$		$(5{,}80 \cdot 10^{-3})$	$13{,}98 \cdot 10^{-3}$	$7{,}09 \cdot 10^{-3}$		
	20,42					$7{,}50 \cdot 10^{-3}$	$5{,}77 \cdot 10^{-3}$			$11{,}38 \cdot 10^{-3}$	$6{,}52 \cdot 10^{-3}$
767	4,21					$1{,}75_2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}01_3 \cdot 10^{-3}$				
763	4,20										
762	4,20	$2{,}91 \cdot 10^{-3}$	$0{,}21 \cdot 10^{-3}$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$			$6{,}95 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02 \cdot 10^{-3}$		
741	4,14									$4{,}91 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02 \cdot 10^{-3}$
9,0	1,67	$2{,}74 \cdot 10^{-3}$	$0{,}04 \cdot 10^{-3}$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}74_0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}94 \cdot 10^{-3}$	$0{,}01 \cdot 10^{-3}$		
	0,00°	$(2{,}70 \cdot 10^{-3})$	—	$(3{,}12 \cdot 10^{-3})$	—	$(1{,}73_9 \cdot 10^{-3})$	—	$(6{,}93 \cdot 10^{-3})$	—	$(4{,}89 \cdot 10^{-3})$	—
	273,20°	$R = 9{,}11 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 5{,}16 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 2{,}18 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 9{,}43 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 9{,}66 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	

mit Hilfe der von den Herren Grüneisen und Goens (S. 263, Anm. 1) angegebenen Formeln. Zn 5 wurde aus einem nicht ganz senkrecht zur Achse gerichteten Stabe zu einem Bande ausgezogen. Zn 67 ist der auch von Grüneisen und Goens untersuchte Kristall. Die Messungen in flüssigem Helium zeigen, daß, im Gegensatz zur früheren Vermutung, Zn 67 noch einen merklichen Restwiderstand hat. Auch der von Grüneisen und Goens als völlig rein angesehene Kristall Zn 60 hat, wie ein Vergleich mit Zn 1 zeigt, noch einen kleinen Restwiderstand von etwa $r_0 = 0{,}0007$.

Diese genauere Bestimmung der Restwiderstände durch die Messungen in flüssigem Helium ergibt nun auch für die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Widerstände $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse ein etwas anderes Resultat, wie der Vergleich von Tabelle 3 mit Tabelle 6 von Grüneisen und Goens zeigt.

Tabelle 3.

T	$r_\parallel/r_\perp$	$\sigma_\parallel/\sigma_\perp$
273,2°	1	$1{,}08_2$
83,7	1,07	$1{,}16_5$
20,4	1,17	$1{,}26_5$
4,2	(1,77)	(1,91)

Hierbei ist für $r_\parallel$ der reduzierte Wert von Zn 1, für $r_\perp$ das Mittel aus den reduzierten Werten von Zn 3, Zn 4 und Z 67 und für $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ bei 273,2° der Wert von Grüneisen und Goens benutzt. Die Zahlen bei 4,2° sind aus den Messungen an Zn 1 und Zn 67 erhalten, die bei höherer Strombelastung erfolgten und daher genauer sind als die Messungen bei 4,2° an den anderen Kristallen. Die reduzierten r-Werte bei 4,2° abs. liegen aber auch bei Zn 1 und Zn 67 an der Grenze der Messungsmöglichkeit, so daß den eingeklammerten Werten in Tabelle 3 keinerlei Sicherheit beigelegt werden kann. In der Nähe von $T = 0$ muß natürlich $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ unabhängig von T werden. Auch zur Sicherung des Wertes bei 20,4° abs., der nicht den Vermutungen von Grüneisen und Goens entspricht, sind noch weitere Messungen, besonders an Kristallen $\parallel$ hexagonaler Achse erwünscht.

Der gezogene Zinkdraht hat auch nach der Alterung (dreistündiges Erhitzen bei 200° C) einen merklich höheren Restwiderstand als die Einkristalle. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Befund von Grüneisen und Goens. Es steht aber im Gegensatz zu dem Ergebnis der Messungen am Golde, nach denen der gut gealterte Golddraht einen kaum größeren Restwiderstand als die Einkristalle hat. Es scheint danach fast so, als ob die nicht regulären Metalle sich in dieser Beziehung anders verhalten

als die regulären, was wegen des Fehlens der Kugelsymmetrie verständlich erschiene. Immerhin ist es möglich, daß man durch noch günstigere Alterung des Zinkdrahts den Restwiderstand desselben noch weiter herabdrückt. Auf jeden Fall sieht man, daß das Arbeiten mit Einkristallen, bei denen keinerlei Alterung erforderlich ist, bei weitem günstiger und einwandfreier ist als das Arbeiten mit gezogenen Drähten.

Der Verlauf der r-Werte für den gezogenen Draht schließt sich mehr an den für den Kristall $\parallel$ hexagonale Achse an als an den Verlauf beim Kristall $\perp$ hexagonaler Achse.

Tuyn[1]) fand in Leiden an einem gezogenen Zinkdraht im flüssigen Helium einen Restwiderstand von $r_0 = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$, also einen etwas größeren Wert als den von mir für Zn II gefundenen. Zink-Einkristalle sind in Leiden nicht untersucht worden.

3. Messungen an Cadmium. Es wurden aus Myliusschem Cadmium gezogener Draht in gealtertem und ungealtertem Zustand sowie zwei früher von Grüneisen und Goens hergestellte und bis zu 20° abs. herab untersuchte Einkristalle Cd 46 und Cd 47 benutzt, von denen jedoch, da sie zu lang waren, nur ein kürzeres Stück verwendet werden konnte. Cd 47 war außerdem in der Zwischenzeit von den Herren Grüneisen und Goens auch zu anderen noch nicht publizierten Messungen benutzt und dabei nicht unerheblich erhitzt worden. Dadurch erklärt sich vermutlich ein kleiner Unterschied in der Temperaturabhängigkeit des r-Wertes von Cd zwischen meinen Messungen und denjenigen der Herren Grüneisen und Goens. Meine Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Reduktion auf reines Material und auf die genauen Richtungen $\parallel$ und $\perp$ hexagonaler Achse erfolgte wieder wie beim Zink angegeben. Die Messungen in flüssigem Helium zeigen, daß beim Cadmium die Vermutungen von Grüneisen und Goens über den Restwiderstand ihrer Kristalle nahezu richtig waren. Für das Verhältnis der Widerstände $\parallel$ und $\perp$ hexagonaler Achse ergeben sich die in Tabelle 5 eingetragenen Zahlen.

Tabelle 5.

T	$r_\parallel / r_\perp$	$\sigma_\parallel / \sigma_\perp$
273,2°	1	1,19$_1$
82,4	1,03	1,23
20,4	1,14	1,36
4,2	(0,97)	(1,16)

[1]) W. Tuyn, Diss. Leiden 1924, S. 50.

Tabelle 4. Widerstand von Cadmium.

He-Dampfdruck mm Hg	T	Cd-Einkristalle				Cd-Draht			
		Stab 46 ∥ hexagonaler Achse (10°) $D = 3{,}2$ mm; $L = 5$ cm		Stab 47 ⊥ hexagonaler Achse (84°) $D = 3{,}9$ mm; $L = 5$ cm		Stab I ungealtert $D = 0{,}2$ mm; $L = 5$ cm		Stab II gealtert $D = 0{,}2$ mm; $L = 5$ cm	
		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20°	1	1	1	1	1	1	1	1
	82,48	0,2617	0,2617	0,2542	0,2537	0,2579	0,2574	0,2575	0,2570
	20,42	$2{,}20_0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}19_3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}97_6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92_7 \cdot 10^{-2}$	$2{,}09_0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}03_2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}09_1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}02_0 \cdot 10^{-2}$
769	4,21	$1{,}8_8 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3_4 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0_7 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3_5 \cdot 10^{-4}$				
763	4,20					$6{,}14 \cdot 10^{-4}$	$0{,}25 \cdot 10^{-4}$	$7{,}60 \cdot 10^{-4}$	$0{,}30 \cdot 10^{-4}$
9,4	1,68					$5{,}94 \cdot 10^{-4}$	$0{,}05 \cdot 10^{-4}$	$7{,}36 \cdot 10^{-4}$	$0{,}06 \cdot 10^{-4}$
2,2	1,35	$1{,}5_7 \cdot 10^{-4}$	$0{,}0_3 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7_5 \cdot 10^{-4}$	$0{,}03 \cdot 10^{-4}$				
	0,00°	$(1{,}5_4 \cdot 10^{-4})$	—	$(4{,}7_2 \cdot 10^{-4})$	—	$(5{,}8_9 \cdot 10^{-4})$	—	$(7{,}30 \cdot 10^{-4})$	—
	273,20°	$R = 5{,}15 \cdot 10^{-4}\,\Omega$		$R = 3{,}45 \cdot 10^{-4}\,\Omega$		$R = 0{,}248\,\Omega$		$R = 0{,}264\,\Omega$	

Tabelle 6. Widerstand von Platin, Nickel, Eisen und Silber.

He-Dampfdruck mm Hg	T	Pt I		Ni III		Fe I		Ag I	
		$D = 2{,}0$ mm; $L = 6{,}3$ cm		$D = 0{,}5$ mm; $L = 5$ cm		$D = 0{,}2$ mm; $L = 5$ cm		$D = 0{,}5$ mm; $L = 5$ cm	
		r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.	r beob.	r red.
	273,20°	1	1	1	1	1	1	1	1
	91,4	0,250	0,248						
	87,43			0,1179	0,1135	0,1169	0,0974	0,2349	0,2297
	78,86			$0{,}0919_3$	$0{,}0873_5$	$0{,}0919_4$	0,0719	0,1974	0,1919
	20,40	$6{,}0_7 \cdot 10^{-3}$	$4{,}44 \cdot 10^{-3}$	$6{,}62_2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}61_0 \cdot 10^{-3}$	$22{,}82 \cdot 10^{-3}$	$1{,}30 \cdot 10^{-3}$	$10{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}23 \cdot 10^{-3}$
769	4,21			$5{,}07_8 \cdot 10^{-3}$	$0{,}05_8 \cdot 10^{-3}$	$21{,}60 \cdot 10^{-3}$	$0{,}05 \cdot 10^{-3}$	$6{,}82_4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}03_7 \cdot 10^{-3}$
767	4,21	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$	$0{,}04 \cdot 10^{-3}$						
2,2	1,35	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$	$0{,}01 \cdot 10^{-3}$						
2,0	1,34			$5{,}02_7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00_? \cdot 10^{-3}$	$21{,}56 \cdot 10^{-3}$	$0{,}01 \cdot 10^{-3}$	$6{,}79_1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}004 \cdot 10^{-3}$
	0,00°	$1{,}64 \cdot 10^{-3}$	—	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	—	$21{,}55 \cdot 10^{-3}$	—	$6{,}78_7 \cdot 10^{-3}$	—
	273,20°	$R = 1{,}911 \cdot 10^{-3}\,\Omega$		$R = 1{,}80 \cdot 10^{-2}\,\Omega$		$R = 1{,}49 \cdot 10^{-1}\,\Omega$		$R = 3{,}95 \cdot 10^{-3}\,\Omega$	

Hierbei ist für $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ der reduzierte Wert von Cd 46 und Cd 47 und für $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ bei 273,2 der Wert von Grüneisen und Goens benutzt. Die Werte von Tabelle 5 stimmen befriedigend mit denjenigen der Tabelle 6 von Grüneisen und Goens überein. Der etwas kleinere Wert bei 20,4° ist durch den etwas höheren r-Wert von Cd 47 bedingt, der vielleicht durch nachträgliche Veränderung des Kristalls, wie schon betont, hervorgerufen ist. Denn Grüneisen und Goens fanden an zwei Kristallen den niedrigeren r-Wert $1{,}87 \cdot 10^{-2}$. Dem Wert bei 4,2° kann wieder keinerlei Sicherheit beigelegt werden, da die Meßgenauigkeit zur Ermittlung des Verhältnisses $(r_{\parallel}/r_{\perp})_{\text{red}}$ bei 4,2° wegen der Kleinheit der reduzierten Beträge nicht ausreichend ist. Die r-Kurve für die gezogenen Drähte verläuft in diesem Falle (nach Reduktion auf reines Material) ziemlich in der Mitte zwischen den r-Kurven für die Kristalle $\parallel$ und $\perp$ hexagonaler Achse. Bemerkenswert ist, daß sich der Zusatzwiderstand des gezogenen Drahtes durch das Altern (dreistündiges Erhitzen bei 220°) vergrößert hat. Der Restwiderstand von Cd I ist nur um 0,0001 größer als der des Kristalls 47.

Eine Andeutung für Supraleitfähigkeit ist weder bei den untersuchten Drähten noch bei den Kristallen zu bemerken.

Ein Vergleich mit den von Tuyn[1]) in Leiden im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums untersuchten gezogenen Cadmiumdrähten ergibt folgendes: Bei allen in Leiden untersuchten Drähten ist der Restwiderstand erheblich höher. Den kleinsten r-Wert bei 4,2° hatte Tuyns Draht 1920 I, nämlich den Wert $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, der mehr als doppelt so groß ist wie der meines Cd I-Drahtes. Dieser Draht 1920 I, also der reinste in Leiden geprüfte, behielt den r-Wert $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ bis herunter zu 1,5° abs. Ein anderer Cd-Draht, 1919 I, mit dem r-Wert $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ bei 4,2° wurde anscheinend supraleitend, indem sein r-Wert bei 2,6° unter 0,000 01 lag. Aber ein ähnliches Verhalten zeigte auch ein aus demselben Material wie 1920 I hergestellter Cd-Draht, der durch ein Zieheisen gezogen wurde, durch das vorher Blei gegangen war. Dieser Cd-Draht 1924 I hatte bei 4,2° den r-Wert $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ und bei 1,5° einen r-Wert von etwa 0,000 04. Da das sehr reine Myliussche Cadmium keine Spur eines derartigen Verhaltens zeigt (auch nicht in Form von gezogenem Draht), so dürfte die Vermutung Tuyns zutreffend sein, daß das Verhalten von Cd 1919 I und Cd 1924 I auf einem Bleigehalt beruht. Die Annahme, daß es eine

[1]) W. Tuyn, a. a. O.

besondere Modifikation von Cadmium gibt, die supraleitend wird [1]), dürfte nicht notwendig sein.

Einkristalle aus Cadmium sind in Leiden nicht untersucht worden.

4. Messungen an Platin, Nickel, Eisen und Silber. Diese Materialien wurden bis jetzt nur in Drahtform untersucht. Pt I ist das von mir früher [2]) auf thermische und elektrische Leitfähigkeit geprüfte Platinstäbchen, das wohl aus dem reinsten bis jetzt vorhandenen Material besteht. Ni III ist sehr reiner, in Wasserstoff geglühter Nickeldraht, den ich Herrn Holborn verdanke, wie auch die Eisen- und Silberdrähte, die beide gealtert wurden. Die Reinheit der letzteren läßt aber noch zu wünschen übrig. Messungen an reinerem Eisen und Silber, unter anderem an dem von Holborn [3]) untersuchten reineren Fe II, sind deshalb in Vorbereitung, ebenso die Herstellung von Einkristallen aus Silber. Im einzelnen sind die Resultate aus Tabelle 6 zu ersehen.

Eine Andeutung zur Supraleitfähigkeit findet sich bei keinem der vier Metalle.

Der Vergleich mit den in Leiden ausgeführten Messungen ergibt folgendes: Der kleinste in Leiden an Platin beobachtete Restwiderstand ist nach Messungen bei der Temperatur des flüssigen Heliums [4]) an Pt 23 1915 $r_0 = 0{,}0122$, das ist fast der zehnfache Wert des Restwiderstandes von Pt I. Trotzdem tritt bei Pt I keine Supraleitfähigkeit auf.

An Eisen fanden Kamerlingh Onnes und Holst [5]) bei der Temperatur des flüssigen Heliums etwa einen halb so großen Widerstand wie bei der des flüssigen Sauerstoffs, während bei Fe I dies Verhältnis etwa 0,2 ist, so daß es erheblich reiner ist als das in Leiden untersuchte Eisen. Betreffs Nickels und Silbers machen Kamerlingh Onnes und Holst nur die Angabe, daß sie an diesen Metallen zwischen 4,25 und 2,8° abs. keine Änderung des Widerstandes beobachteten.

5. Allgemeine Schlußfolgerungen und Bemerkungen. Überblickt man die im vorhergehenden mitgeteilten Resultate, so wird man folgendes sagen müssen: Trotzdem die untersuchten Metallproben sehr viel größeren Reinheitsgrad besaßen als die in Leiden bei der Tempe-

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes, 4. Internat. Kältekongreß, London 1924. Berichte S. 191. — Bridgman hat bei hohem Druck eine andere Modifikation von Cd erhalten, die unter Umständen bei 4° abs. schon bei Atmosphärendruck beständig sein könnte.

[2]) W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) **47**, 1001, 1915.

[3]) L. Holborn, ebenda (4) **49**, 145, 1919.

[4]) W. Tuyn, a. a. O. S. 57.

[5]) H. Kamerlingh Onnes und G. Holst, Comm. Leiden Nr. 142a (1914).

ratur des flüssigen Heliums untersuchten Drähte, ist eine Andeutung von Supraleitfähigkeit bis herab zu 1,7 bzw. 1,3° abs. bei keinem der Metalle zu bemerken. Im Gegenteil scheint beim Cadmium der größere Reinheitsgrad (Bleifreiheit) gerade die Supraleitfähigkeit zu verhindern. Schon geringe Beimengungen von Blei scheinen nach Tuyn beim Cadmium Supraleitfähigkeit hervorzurufen. Nach den bisher untersuchten Metallen zu urteilen, ermöglicht besonders große Reinheit an sich die Supraleitfähigkeit also noch nicht.

Auch die Benutzung von Einkristallen scheint die Supraleitfähigkeit nicht zu begünstigen: Gold-, Zink- und Cadmiumkristalle aus reinstem Material werden nicht supraleitend; bei den supraleitenden Metallen dagegen tritt das Verschwinden des Widerstandes auch auf, wenn sie als gezogener Draht untersucht werden.

Es hat also bis jetzt den Anschein, als wenn nur eine ganz bestimmte Gruppe von Metallen supraleitend wird.

Offen, wenn auch wohl unwahrscheinlich, bleibt die Möglichkeit, daß alle Metalle supraleitend werden, wenn man zu noch erheblich tieferen Temperaturen herabgeht, als sie hier benutzt wurden. Die erzielte tiefste Temperatur von etwa 1,34° abs. (2 mm Heliumdampfdruck) wurde dadurch hergestellt, daß der Heliumdampf mit einer Siemensschen rotierenden Kapselpumpe von etwa 2400 Liter/Min. Saugleistung abgepumpt wurde, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft als Leihgabe zur Verfügung stellte. Auch an dieser Stelle möchte ich meinen Dank hierfür zum Ausdruck bringen. Mit dieser Pumpe hätte man noch einen erheblich tieferen Dampfdruck des Heliums und also tiefere Temperaturen erzielt, wenn nicht die Wärmezufuhr zum flüssigen Helium verhältnismäßig groß gewesen wäre: Erstens mußten die Zuleitungen zu den Versuchswiderständen verhältnismäßig stark gewählt werden, da Belastungsströme bis zu 6 Amp. erforderlich waren, um die sehr kleinen Widerstände der Einkristallstäbchen genau genug messen zu können. Zweitens war bei der Mehrzahl der Versuchsreihen außer den Widerständen noch ein Vakuumkalorimeter zur Bestimmung der spezifischen Wärme des gasförmigen Heliums[1]) eingebaut, durch das auch beträchtliche Wärmezufuhr bedingt war.

Wenn die Verwendung von Einkristallen auch für die Frage nach der Supraleitfähigkeit nicht von einschneidender Bedeutung zu sein

[1]) Diese Messungen sind noch nicht abgeschlossen, so daß über sie erst später berichtet werden kann.

scheint, so hat sie doch an sich den Vorteil, daß man ohne besondere Alterung möglichst kleine Restwiderstände (auf 0° abs. extrapolierte Widerstände) erhält. Bei nicht regulären Metallen ist die Untersuchung von Einkristallen ja überdies notwendig, da der Widerstand in verschiedenen Richtungen zur Kristallachse verschieden ist.

Betreffs der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zwischen 1,3 und 273,2° abs. ist außer dem bei den einzelnen Metallen Bemerkten noch folgendes zu sagen: Bei allen untersuchten Metallen konnte, sofern die Meßgenauigkeit genügend weit getrieben wurde, noch eine Widerstandsänderung im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums festgestellt werden: Die Änderung zwischen 1,34 und 4,2° abs. betrug beim Golde einige Milliontel des Widerstandes bei 0° C, bei den anderen untersuchten Metallen 1 bis 5 Hunderttausendstel. Dies stimmt der Größenordnung nach damit überein, was man erhält, wenn man mit Grüneisen $R = A T c_p$ setzt und für c_p das Debyesche T^3-Gesetz als gültig ansieht. Es spricht also dafür, daß man sich bei den untersuchten Metallen im normalen Gebiet des Widerstandsverlaufs, nicht in der Nähe der Supraleitfähigkeit befindet.

An den Schlüssen, die Grüneisen und Goens aus dem Verlauf der Widerstandskurven für Zink- und Cadmiumkristalle oberhalb 20° abs. gezogen haben, wird durch die vorliegende Ausdehnung der Messungen auf das Temperaturgebiet des flüssigen Heliums nur insofern etwas geändert, als der Verlauf von $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ (Verhältnis der spezifischen Widerstände $\parallel$ und $\perp$ Kristallachse) anders als vermutet zu sein scheint. Ein Maximum von $\sigma_\parallel/\sigma_\perp$ konnte weder bei Zink noch bei Cadmium festgestellt werden. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es doch noch in sehr tiefen Temperaturen auftritt, da die Meßgenauigkeit im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums wegen der Kleinheit der reduzierten r-Werte zur Entscheidung dieser Frage nicht ausreichte.

Die Bestimmung des Brechungsindex der Röntgenstrahlen aus der Erscheinung der Totalreflexion.

Von W. Linnik und W. Laschkarew in Kiew.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1926.)

1. Einleitung. 2. Visuelle Beobachtung der Totalreflexion von Röntgenstrahlen. 3. Totalreflektometer für Röntgenstrahlen. 4. Vorläufige Messungen des Grenzwinkels α der Totalreflexion der Röntgenstrahlen für eine Reihe von Substanzen. 5. Röntgenstrahlenreflexion bei Winkeln, die größer als α sind.

1. Einleitung. Die Spiegelung von Röntgenstrahlen an polierten Platten ist von Compton[1]) mittels einer Ionisationskammer bei sehr kleinen gleitenden Einfallswinkeln beobachtet worden.

Compton fand ein ziemlich abruptes Abfallen der Reflexionsintensität, wenn der Einfallswinkel einen gewissen von der Strahlenart und von der Substanz des Spiegels abhängigen Winkel übersteigt; er schloß daraus, daß der betreffende Winkel der Grenzwinkel der Totalreflexion ist, wobei gemäß der Drudeschen Dispersionsformel der Brechungskoeffizient von Röntgenstrahlen für die Substanz des Spiegels kleiner als 1 erhalten wird.

Wir wollen mit α Winkel zwischen dem Strahl und der Spiegelebene bezeichnen, mit μ den Brechungsindex und $\delta = 1 - \mu$ setzen, dann ist

$$\cos\alpha = \mu = 1 - \delta; \tag{1}$$

da α sehr klein ist ($< 1^0$), erhalten wir

$$\delta = \frac{\alpha^2}{2}. \tag{2}$$

Die Energie des auffallenden Strahles und des reflektierten sind nach den Comptonschen Messungen nahezu gleich. Compton gibt eine Tabelle der von ihm bis auf 1′ genau ausgemessenen Grenzwinkel und der entsprechenden δ.

Tabelle 1. λ in Å.

	Glas, $\lambda = 1{,}279$	Glas, $\lambda = 0{,}52$	Silber, $\lambda = 1{,}279$	Lack, $\lambda = 1{,}279$
α . . .	10′	4′	22,5′	11′
$\delta \cdot 10^6$ . .	4,2	0,9	21,5	5,1

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1121, 1923.

Seine Bestimmungen sind auf etwa 5 Proz. genau. Larsson, Siegbahn und Walter[1]) haben danach eine Brechung von Röntgenstrahlen im Prisma festgestellt und einige Brechungskoeffizienten ausgemessen. Die Methode wurde weiter ausgearbeitet von Davis und Slack[2]).

Außerdem wurden die Brechungskoeffizienten von Röntgenstrahlen noch aus Abweichungen von der Braggschen Formel berechnet, worauf Stenstrom aufmerksam machte. Larsson[3]) und Hjalmar[4]) haben diese Methode zur Bestimmung von Dispersionskurven im Glimmer, und Gips für Wellenlängen von 1,5 bis 8 Å benutzt.

Anschließend an unsere Messungen der totalen Reflexion von Röntgenstrahlen haben wir eine Anordnung ausgearbeitet, welche als Röntgenstrahlen-Totalreflektometer bezeichnet sein mag und eine leichte und genaue Bestimmung von Brechungsexponenten gestattet. Wir haben mit unserem Apparat Messungen für eine Reihe von Substanzen ausgeführt unter Benutzung nur einer Wellenlänge, nämlich derjenigen des Kupfers.

Der vorliegende Aufsatz soll in der Hauptsache über unser Totalreflektometer berichten; eine mehr systematische Zusammenstellung von Messungen behalten wir uns vor, in einer späteren Veröffentlichung zu geben.

2. Visuelle Bestimmungen. Von der Röntgenanordnung sei nur so viel erwähnt, daß als Spannungsquelle ein Klingelfueßscher Induktor von 40 cm Schlagweite benutzt wurde, welcher bei 20 kV Stromstärken bis zu etwa 20 mA, und bei 40 kV etwa bis zu 10 mA lieferte. Die Spannung wurde nur aus der Funkenlänge geschätzt. Das Röntgenrohr war ein metallisches nach Hadding, welches dauernd an einem Pumpenaggregat angeschlossen war; durch Regulierung des Lufteinlasses aus dem Vorvakuum wurde der nötige Härtegrad der Röhre eingestellt.

Es hat sich herausgestellt, daß man die Grenze der totalen Reflexion bis auf 1′ genau schon durch visuelle Beobachtung feststellen kann. Unsere Anordnung für diese visuellen Bestimmungen war die folgende: An einem kleinen Spektrometer von Schmidt & Haensch wurden in das Kollimatorrohr an Stelle des Spaltes und der Linse zwei bleierne, 0,1 mm breite Spalte eingesetzt. An dem Drehtischchen wurde eine vertikale Platte mit drei durchgehenden horizontalen Schrauben befestigt, deren

[1]) A. Larsson, Siegbahn und Walter, Naturw. **12**, 1212, 1924.
[2]) B. Davis und C. Slack, Phys. Rev. **27**, 18, 1926.
[3]) A. Larsson, ZS. f. Phys. **35**, 401, 1926.
[4]) E. Hjalmar, Ann. d. Phys. **79**, 550, 1926.

Enden eine durch die Spektrometeraxe hindurchgehende vertikale Ebene festlegen sollten. An die Enden dieser Schrauben wurde durch eine Feder die polierte spiegelnde Fläche angepreßt. Im Fernrohr wurden wieder das Objektiv und das Okular entfernt und an Stelle des Okulars ein kleiner fluoreszierender Schirm mit einer Lupe eingesetzt. Die Lupe hatte eine Glasdicke von etwa 2 cm zum Schutze der Augen vor der Einwirkung der Röntgenstrahlen. Der volle Luftweg der Röntgenstrahlen bis zum Schirm war dabei etwa 40 cm.

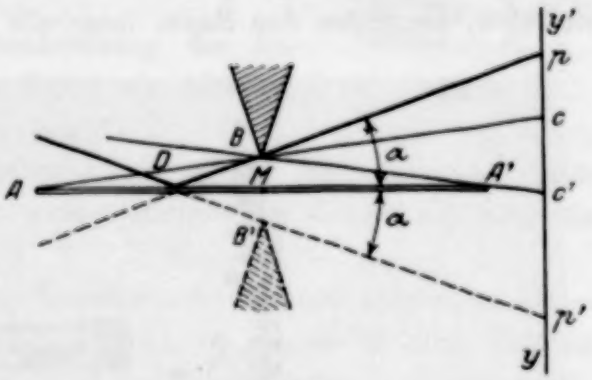


Fig. 1.

Mit dieser Anordnung beobachteten wir an dem Schirme neben dem direkt durchgehenden Strahle einen reflektierten Strahl. Durch Drehen des Tischchens ließ sich das Verschwinden des reflektierten Strahles mit einer Genauigkeit bis zu etwa 1′ feststellen; mit derselben Genauigkeit wurde die den Röntgenstrahlen parallele Einstellung des Spiegels abgelesen. Die Differenz beider Ablesungen ergibt den Grenzwinkel α.

Wird jetzt in diese Anordnung eine photographische Platte an Stelle des fluoreszierenden Schirmes eingesetzt und das Tischchen gleichmäßig gedreht, so erhält man auf der Platte einen geschwärzten Streifen, aus dessen Breite sich der Grenzwinkel bestimmen läßt.

Die Methode erfordert große Expositionszeiten und ist mit einigen systematischen Fehlern behaftet, wodurch sie sich für Präzisionsmessungen wenig eignet.

Nach einigen nach dieser Methode ausgeführten Messungen sind wir zur Ausbildung einer präziseren und bequemeren Methode übergegangen, welche weiter unten beschrieben wird. Es seien hier einige nach der visuellen Methode erhaltene Zahlen eingefügt, für $\lambda = 1{,}537$ Å.

Tabelle 2.

	Glas	Alaun	Stahl	Glimmer	Quarz
α	14′	12′	24′	18′	13′
$\delta . 10^6$ . .	8,3	6,1	24,4	13,7	7,2

3. Totalreflektometer für Röntgenstrahlen. Das Strahlenbündel, das von der Röntgenröhre kommt, geht durch einen Spalt

zwischen der reflektierenden Spiegelfläche und einer „Schneide". Es sei die Reflexionsebene durch AA' (Fig. 1) und die Kante der „Schneide", welche der Mitte der Platte M gegenübersteht, durch B bezeichnet.

Die direkt durchgehenden Strahlen werden begrenzt durch den Strahl ABC einerseits, und durch den Strahl $BA'c'$ andererseits. Der Winkel CBc' ist gleich der Summe von BAA' und $BA'A$.

Außerhalb des Flächenwinkels CBC' können nur reflektierte Strahlen eintreten; sie füllen den Raum innerhalb des Flächenwinkels zwischen

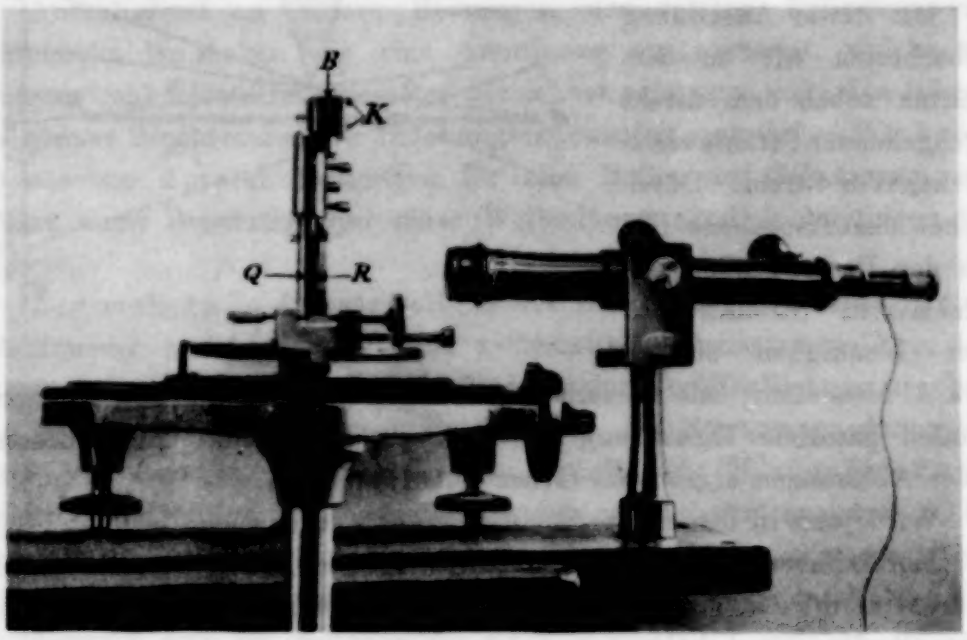


Fig. 2.

der Ebene AA' und der durch die Richtung des Grenzstrahles BP bestimmten Ebene, wobei der Winkel α der Grenzwinkel der totalen Reflexion ist.

Natürlich muß man den Winkel CAA' kleiner als α wählen. Für Glas beträgt α etwa 13′; bei 0,02 mm Spaltbreite BM darf AM bis 1 cm betragen.

Diese Anordnung gestattet, den Spalt bis auf 1 cm an die Röntgenröhre heranzubringen, wodurch die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlen im Vergleich zu der vorherbeschriebenen Anordnung ganz bedeutend gesteigert wird.

Wird jetzt die Aufnahme in der Ebene yy' gemacht, so ergibt sich ein Streifen PC', wobei P der Grenze der totalen Reflexion entspricht. Wird jetzt die Anordnung um die Achse || der Schneidenkante genau

um 180° gedreht, wobei die Schneide die Lage B' erhält, so entstehen neue Streifengrenzen mit einer Grenze P', entsprechend der totalen Reflexion. Der Abstand PP' auf der photographischen Platte wird dann möglichst genau ausgemessen. Wird die Platte in der Entfernung D vom Spalte aufgestellt, die Breite des erhaltenen Streifens zu l ausgemessen, so ist

$$\alpha = \frac{l}{2D}. \qquad (3)$$

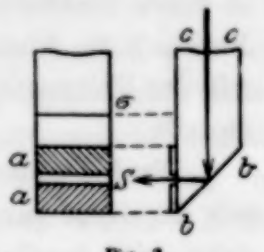


Fig. 3.

Jetzt gehen wir zur Beschreibung der Anordnung über. Die Schneide B ist ein Messingprisma mit einem Winkel von etwa 177°. Durch das Prisma gehen drei Schrauben k, an welche die spiegelnde Platte mittels einer Feder angepreßt wird. Mittels der Schrauben wird die Spaltbreite genau eingestellt.

Dieser Teil wird auf einem Messingrohr befestigt, welches an einem Messingstab Q durch sieben Stellschrauben so eingestellt wird, daß die Drehachse der ganzen Anordnung mit der Schneidenkante zusammenfällt.

Die Justierung erfolgt mit Hilfe eines vertikal über der Schneide aufgestellten Mikroskops, welches auf zwei Punkte der Schneidenkante eingestellt wird, und es wird erreicht, daß beim Drehen des Apparats um 180° keine Verschiebung der Kantenpunkte eintritt, die größer ist als 0,02 bis 0,03 mm. Eine größere Genauigkeit ist nicht erforderlich, wie weiter unten gezeigt wird.

Zur bequemeren Aufstellung gegenüber dem Fenster der Röntgenröhre ist der Messingstab Q auf einem Schlitten befestigt, welcher Verschiebungen in horizontaler Richtung senkrecht zu den Strahlen auszuführen gestattet.

Besondere Sorgfalt ist nötig, um eine genaue Drehung des Apparats um 180° vorzunehmen, was wir nach einer Autokollimationsmethode erreichten.

Zu diesem Zwecke war am Stabe Q ein möglichst planparalleler, auf einer Seite versilberter Spiegel R befestigt. Das Glas war nicht genau planparallel (Flächenwinkel etwa 30″); deshalb wurde die brechende Kante möglichst horizontal gestellt, damit der durch die Abweichung von der Planparallelität entstehende Fehler in der Einstellung möglichst gering ausfalle.

Für die Autokollimation wurde ein fest aufgebautes Fernrohr mit 25 mm Öffnung und positivem Okular verwendet. Im Hauptbrennpunkt des Objektivs wurde ein Prisma folgenderweise montiert.

Das Licht einer kleinen Glühlampe durchdringt die Seite cc des Prismas (Glasplatte mit einem schräg um 45° abgeschliffenen Rande), wird an der Seite bb total reflektiert und tritt durch einen feinen Spalt in einem Zinnfolienstreifen heraus. Außerdem ist an der Seite bc im Punkte σ ein feiner Strich angebracht; der Spalt und der Strich wurden mit der Teilmaschine in einer Entfernung von 1 mm voneinander hergestellt.

Die Justierung erfolgt in folgender Weise. Zuerst wird der Spiegel R mit der Hand senkrecht zur optischen Achse des Fernrohrs eingestellt; dabei wird im Gesichtsfeld neben dem Spiegelbild des Spaltes auch der Strich sichtbar, und durch Feinbewegung wird die Koinzidenz des Spiegelbildes, des Spaltes und des Striches erreicht. In gleicher Weise wird die Einstellung nach der Drehung des Apparats um 180° wiederholt, wobei die Reflexion an der hinteren Seite desselben Spiegelbeleges erfolgt.

Der mittlere Teil des Spiegels wird auf einer Seite durch den Stab Q verdeckt und auf der anderen Seite, um gleiche optische Bedingungen herzustellen, durch einen entsprechenden Streifen schwarzen Papiers von gleicher Breite wie der Messingstab.

Die Genauigkeit der Einstellung läßt sich in folgender Weise abschätzen. Dadurch, daß der Spiegel in der Mitte verdeckt ist, entstehen in der Brennebene des Fernrohrobjektivs statt der Spaltbilder Interferenzstreifen. Der Winkelabstand zwischen den Streifen wird nach der Näherungsformel für zwei Spalte

$$\varphi = \frac{\lambda}{\alpha} \tag{4}$$

berechnet, wo λ die Wellenlänge und α den Abstand zwischen den Spalten bezeichnet. Daraus ergibt sich annähernd

$$\varphi = 7'' \quad \text{bei} \quad \alpha = 15\,\text{mm}.$$

Es war möglich, bis auf die Hälfte eines Streifens genau einzustellen so daß der Einstellungsfehler wohl kleiner als 4″ sein dürfte. Da sich die Winkel bei Reflexion verdoppeln, so war das Resultat auf 2″ genau.

War auch die Einstellung nach der Drehung um 180° mit genügender Präzision ausgeführt, so verblieb immer noch in der Bestimmung von α ein Fehler übrig, bedingt durch das Nichtzusammenfallen der Schneidenkante mit der Drehachse des Gestells, was eine Parallelverschiebung des Strahles um einige hundertstel Millimeter ergeben kann. Außerdem ist der Abstand D wegen seiner Abhängigkeit von der Spaltbreite noch nicht genügend genau definiert.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß der Abstand DP gleich ist der Entfernung zwischen der Schneide und der Platte $BP + BD$, wobei

$$BD = \frac{\text{Spaltweite}}{\text{Winkel}\,\alpha}. \tag{5}$$

Es fällt sehr schwer, optisch die Spaltweite zu bestimmen, weil der durchgehende Strahl, indem er sich dem vom Spiegel reflektierten überlagert, ein kompliziertes und verschwommenes Interferenzbild abgibt, und weil ein Meßfehler bezüglich der Spaltweite von 0,005 mm bei $\alpha = 15'$ einen Fehler im D von etwa 1 mm ergeben würde. Beide Fehlerquellen wurden gleichzeitig in folgender Weise eliminiert.

Es wurden zwei Platten in genau gemessener Entfernung voneinander aufgestellt und exponiert. Die Aufnahmen wurden in folgender Reihenfolge ausgeführt; zunächst wurde die erste Hälfte der Aufnahme auf der entfernteren Platte erhalten, dann die nähere Platte eingeschoben und auf ihr auch die erste Hälfte der Aufnahme gemacht; dann wurde der Spiegel um 180° gedreht und die Aufnahme auf der näheren Platte zu Ende geführt; diese Platte wurde dann weggenommen und nun die Aufnahme auf der entfernteren Platte abgeschlossen.

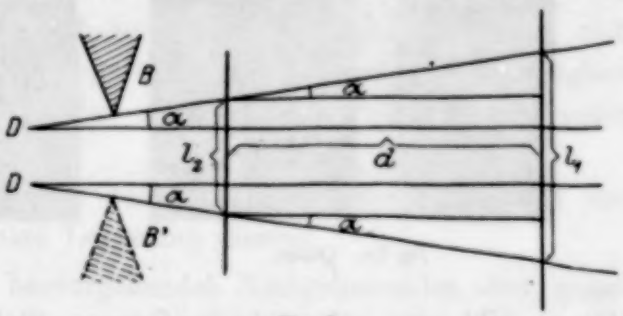


Fig. 4.

Die Parallelverschiebung BB' sowie der recht genau bestimmte Abstand BD wurden eliminiert, indem wir α nach der Formel

$$\alpha = \frac{l_1 - l_2}{2\,d} \tag{6}$$

berechneten.

Der Abstand zwischen beiden Platten wurde mittels eines Lineals auf etwa 0,5 mm ausgemessen.

Die ganze Anordnung, ausgenommen das Röntgenrohr, war, um Erschütterung zu vermeiden, auf einem eisernen Balken montiert, der auf Zementpfeilern ruhte.

Das Röntgenrohr wurde auf einem Gaußschen Stativ montiert.

4. Vorläufige Beobachtungen. Für die vorläufige Untersuchung wurden polierte Platten aus Quarz, Kalkspat, Kronglas, Flintglas und Stahl ausgewählt. Von jeder Probe wurden nach der im vorgehenden Paragraphen geschilderten Methode mehrere Aufnahmen gemacht.

Der Abstand zwischen der Schneide und der ersten Platte betrug etwa 5 cm, die Entfernung d 454 mm. Die Entfernung des Fensters des Rohres von der Schneide war nicht größer als 2 cm, was eine bedeutende Abkürzung der Expositionszeit zuließ. So dauerte bei einer Belastung des Rohrs mit 10 mA bei 30 kV die Exposition im ganzen nur 10 Minuten, je 5 Minuten für jede Hälfte der Aufnahme. Für die nähere Platte reichte eine Expositionszeit von 30 Sekunden aus.

Die Genauigkeit der Grenzwinkelbestimmung steht in direkter Abhängigkeit von der Schärfe der Grenze.

Aus den beigegebenen Aufnahmen ist ersichtlich, daß die bei den verschiedenen Proben erreichte Grenzschärfe durchaus nicht gleich ist.

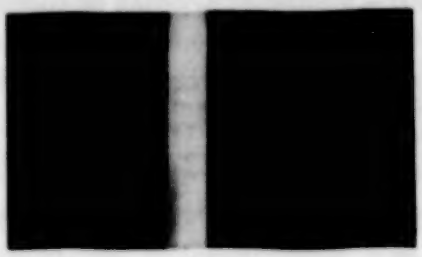


Fig. 5a. Quarz.

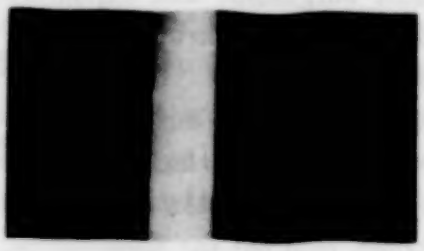


Fig. 5b. Stahl.

Quarz gibt eine sehr scharfe Grenze, Stahl dagegen eine derart verschwommene, daß von einer genauen Messung nicht die Rede sein kann.

Unter Zuhilfenahme eines Mikroskops mit geringer Vergrößerung läßt sich auch bei Quarz eine gewisse allmähliche Abstufung im Schwinden der Schwärzung feststellen.

Wir wollen die möglichen Ursachen einer Unschärfe der Grenze der Totalreflexion etwas eingehender diskutieren.

a) Zuerst kann die Rauhigkeit der spiegelnden Fläche dafür verantwortlich gemacht werden. Es entsteht hier die Frage, ob die optische Politur auch für Röntgenstrahlen ausreicht. Es wäre möglich, daß für die Reflexion von Röntgenstrahlen besonders feine Polierung nötig wäre. Es ist aber leicht zu zeigen, daß dies bei kleinen Einfallswinkeln unwesentlich wird. Es ist ja wohl bekannt, daß eine matte Fläche bei Abnahme des Einfallswinkels zunächst die Strahlen von längerer Wellenlänge, dann auch die von kürzerer Wellenlänge regulär zu reflektieren beginnt.

Es läßt sich experimentell zeigen, daß bei Verringerung des streifenden Einfallswinkels die reguläre Reflexion sehr schnell nach den kürzeren Wellenlängen fortschreitet.

Eine fein mattgeschliffene Glasplatte reflektiert die roten Strahlen regulär bei Winkeln unter etwa 7°; die Röntgenstrahlen werden von ihr, wie wir es visuell feststellen konnten, bis zu Winkeln von 5′ regulär reflektiert (was innerhalb der Grenzen der totalen Reflexion lag). Bei größeren Winkeln wird die Reflexion immer diffuser.

Die Rauhigkeit unserer Mattscheibe war zweifellos ganz bedeutend größer als bei optisch polierten Spiegelflächen, so daß wir sicher sind, daß unsere optischen Spiegelflächen für eine Untersuchung der totalen Reflexion ausreichend waren (vgl. darüber § 5).

b) Zweitens könnte eine Inhomogenität des Materials eine Unschärfe der Grenze bedingen. Möglicherweise ist darauf die Unschärfe der Grenze bei unseren Stahlspiegeln zurückzuführen.

Bekanntlich ist Stahl ein Konglomerat von Kristallen, die sich durch einen größeren oder geringeren Kohlenstoffgehalt und folglich auch durch verschiedene Dichte und Grenzwinkel α voneinander unterscheiden.

Der Verschwommenheitsgrad könnte möglicherweise als Maß der Inhomogenität der untersuchten Legierung dienen.

c) Die aus dem Rohre hervorgehenden Röntgenstrahlen sind, genau genommen, nicht monochromatisch. Außer K_α und K_β gibt es noch ein recht helles kontinuierliches Spektrum, das sich bei der Röntgenstrahlenreflexion von Kristallen nach Bragg auf dem fluoreszierenden Schirm deutlich bemerkbar macht.

Die Grenzenschärfe muß schädlich beeinflußt werden durch Wellen, welche länger als die K-Serie des Kupfers sind, da für diese der Winkel größer sein muß. Diese Ursache würde Unschärfe der Grenze bei allen Materialien hervorrufen.

Aber auch hier lassen sich günstige Spannungsverhältnisse schaffen, so daß die Helligkeit des langwelligen Teiles des kontinuierlichen Spektrums im Vergleich mit der Helligkeit der Linien gering wird.

In scharfen Aufnahmen kann man außer der Grenze K_α noch eine andere Grenze mit einem kleineren Winkel α, der, wie es scheint, K_β entspricht, bemerken.

d) Eine durch die Natur der Erscheinung selbst bedingte Ursache ist die Reflektierbarkeit der Röntgenstrahlen auch bei größeren Winkeln als dem Winkel der totalen Reflexion. Die Frage einer derartigen Reflexion steht in unmittelbarer Verbindung mit der Anwendbarkeit der Fresnelschen Formeln auf die Röntgenstrahlenreflexion.

Nach den Fresnelschen Formeln erhalten wir für kleine streifende Winkel das folgende Intensitätsverhältnis für die reflektierten und die einfallenden Strahlen.

$$\frac{J}{J_0} = \left(\frac{\varphi - \psi}{\varphi + \psi}\right)^2. \tag{7}$$

φ = Einfallswinkel, ψ = Brechungswinkel.

Aus der Abhängigkeit

$$\left.\begin{aligned} \frac{\cos\varphi}{\cos\psi} &= 1 - \delta \\ \psi &= \sqrt{\varphi^2 - 2\delta} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

haben wir

$$\psi = \sqrt{\varphi^2 - \alpha^2}, \tag{9}$$

wo α der Winkel der Totalreflexion ist; nach einfachen Umformungen erhalten wir

$$\frac{J}{J_0} = \left(\frac{\varphi}{\alpha} - \sqrt{\frac{\varphi^2}{\alpha^2} - 1}\right)^4. \tag{10}$$

Nach Formel (10) ist die in Fig. 6 dargestellte Kurve entworfen.

Vom Winkel $\varphi = 0$ an bis zum Winkel $\varphi = \alpha$ ist die Reflexion total. Im Punkte A beginnt die Abnahme der Helligkeit erst scharf ausgeprägt, dann immer allmählicher.

Im Abstand $\varphi = 0{,}005 \cdot \alpha$ von der Grenze, der für Quarz 4″ beträgt, verringert sich die Intensität um ein Drittel; beim Winkel 12″ für Quarz um die Hälfte. In einer nicht zu lange exponierten Aufnahme wird von dieser Stelle an die Schwärzung unter dem Mikroskop nicht bemerkbar.

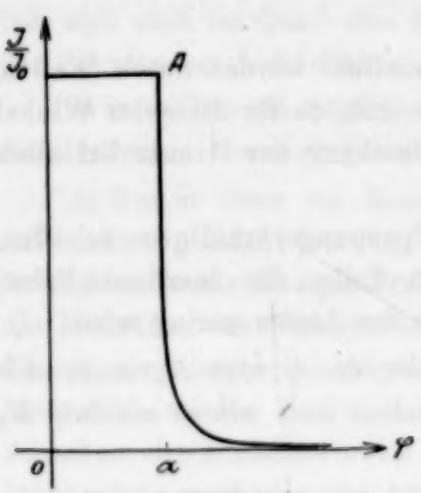


Fig. 6.

Mit Verlängerung der Exposition muß die noch feststellbare Schwärzungsgrenze sich weiter vorschieben, aber der scharfe Intensitätssprung wird dabei nicht verschoben.

Bei unseren Abmessungen entspricht 4″ in der Aufnahme ungefähr 0,01 mm, 12″ etwa 0,03 mm.

Dies ist streng genommen richtig für einen unendlich schmalen Spalt. Es ist leicht zu zeigen, daß mit der Verbreiterung des Spaltes die Schwärzungsgrenze etwas verschoben und gleichzeitig die Steilheit des Intensitätsabfalls an der Grenze etwas vermindert wird. Der erste

Effekt kann durch die oben beschriebene Anwendung von zwei Platten aufgehoben werden; der zweite Effekt ist bei einer Spaltbreite bis zu 0,02 mm sehr gering und hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Meßgenauigkeit.

Beobachtungen mit dem Mikroskop des Komparators bei 15maliger Vergrößerung haben eine qualitative Bestätigung dieser Betrachtungen ergeben. Man beobachtet zunächst ein scharfes Abfallen der Intensität und dann eine allmähliche Abnahme. Es ist nicht schwer, das Fadenkreuz des Mikroskops auf die Grenze des scharf ausgeprägten Fallens der Schwärzung auf 0,01 bis 0,02 mm genau einzustellen, was im Falle von Quarzspiegel einen Fehler einer einzelnen Messung von etwa 1 Proz. ergibt. Für solche Stoffe, bei welchen eine scharfe Grenze erhalten wird, ist eine Genauigkeit von 1 Proz. noch nicht die größte mögliche Genauigkeit. Man könnte noch weiter gehen durch Vergrößerung des Abstandes D und folglich des Maßstabes der Aufnahme und darauf folgende Photometrierung.

Zurzeit wird von uns zwecks Erhöhung der Meßgenauigkeit ein 4-Meter-Vakuum-Totalreflektometer gebaut. Die photographische Platte wird in einem evakuierten Rohre aufgestellt. Bei einer solchen Entfernung ist die Absorption der K-Serie des Kupfers in der Luft so bedeutend, daß das Vakuum unbedingt notwendig ist.

Wir führen hier eine Reihe vorläufiger, in dieser Weise gewonnener Zahlen an.

Tabelle 3.

	Quarz	Kronglas	Flintglas	Kalkspat	Eisen
α	13,4′	13,0′	14,5′	14,2′	etwa 23′
$\delta . 10^6$ . .	7,60	7,14	8,85	8,48	„ 22,4

§ 5. Reflexion bei Winkeln, die größer sind als der Grenzwinkel der Totalreflektion. Im Zusammenhang mit der Formel Fresnels haben wir eine Reihe von Versuchen zur Ermittlung größtmöglicher Winkel angestellt, bei denen noch eine reguläre Reflexion der Röntgenstrahlen vor sich geht. Bei Winkeln, die bedeutend größer sind als der Grenzwinkel α, kann die Fresnelsche Formel mit genügender Annäherung in folgender Gestalt geschrieben werden:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{16}\left(\frac{\alpha}{\varphi}\right)^4\left(1 + \frac{\alpha^2}{\varphi^2}\right). \qquad (11)$$

Nach dieser Formel ist die Tabelle 4 zusammengestellt worden (Werte für J_0/J sind abgerundet).

Tabelle 4.

$\frac{\varphi}{\alpha}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{J_0}{J}$	1	190	1150	4000	9600	20200	37400	64500	104000	158000

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das reflektierte Bündel sogar bei großen Winkeln eine der Beobachtung zugängliche Helligkeit haben muß, wenn man nur in entsprechender Weise die Expositionsdauer verlängert und sowohl Spiegel als auch photographische Platten dem Röntgenrohr näherbringt.

Vorläufige Versuche wurden an einer an einem Spektrometer montierten Anordnung von folgenden Dimensionen ausgeführt. Die Länge des Kollimatorrohres betrug 5 cm, die Entfernung zwischen dem Rohr und der Platte 12 cm. Der versilberte, auf dem oben geschilderten Spektrometertischchen stehende Spiegel wurde zuerst visuell in eine dem Strahlenbündel parallele Lage eingestellt, dann mit Hilfe des Teilkreises auf einen bestimmten Winkel gedreht. Auf der photographischen Platte ergaben sich nach der gehörigen Exposition zwei Linien, von denen die eine dem direkten Bündel entspricht, welches die Spiegelsubstanz passiert hat, und die andere durch die regulär reflektierten Bündel der Röntgenstrahlen erzeugt worden ist.

Bei einer Exposition von 75 Minuten Dauer und Belastung des Rohres mit 15 mA bei 30 kV ist es uns gelungen, Reflexionen bei Einfallswinkeln α bis zu 2^0 zu erhalten, d. h. bei einem den Grenzwinkel α fast fünffach übertreffenden Winkel, wobei Winkel α für Silber etwa 25′ gerechnet wird.

Es ist auch sehr zu betonen, daß durch das gewonnene Resultat bewiesen wird, daß bei Winkeln von 2^0 die optische Politur des Glases auch für Röntgenstrahlen ausreicht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode der visuellen Beobachtung der Totalreflexion von Röntgenstrahlen angegeben. Nach dieser Methode sind Messungen des Grenzwinkels α der totalen Reflexion für eine Reihe von Substanzen mit einer Genauigkeit bis zu 1′ ausgeführt worden.

2. Es wurde ein Totalreflektometer für Röntgenstrahlen konstruiert. In bezug auf Messung des Grenzwinkels ist eine Genauigkeit bis zu 1 Proz. erreicht worden.

Die Fehlerquellen dieser Methode wurden diskutiert. Es wurde auf Mittel zur Erzielung einer größtmöglichen Genauigkeit hingewiesen.

3. Es ist eine reguläre Reflexion von Röntgenstrahlen bei Winkeln, die den Grenzwinkel bei weitem übertreffen, festgestellt worden. Vom versilberten Spiegel gelang es, eine Reflexion bei einem Einfallswinkel von 2^0 zu erhalten.

Zum Schluß halten wir es für eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Kiewer Physikalischen Forschungskatheders, Herrn Prof. Dr. A. Goldmann, für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse, sowie Herrn Prof. Dr. W. Plotnikow für den uns liebenswürdig zur Verfügung gestellten Induktor und Unterbrecher unseren besten Dank auszusprechen.

Über die Ergebnisse unserer Arbeit ist in der Sitzung des Kiewer Physikalischen Forschungskatheders vom 6. Mai 1926 Bericht erstattet worden.

Kiew, Polytechnisches Institut, Physikalischer Forschungskatheder.

Zur Frage nach der Abhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz vom Zusatz der Gase.

Von **Stanislaus Loria** in Lemberg.

(Eingegangen am 25. Juli 1926.)

Im Anschluß an eine Bemerkung von J. Franck und P. Jordan, werden die Resultate der Untersuchungen von Donat und dem Verfasser mit einander verglichen. Es wird auf die Bedeutung der Experimente mit abgeschmolzenen Quarzrohren hingewiesen und gezeigt, daß der Unterschied in den Ergebnissen, die übrigens im Prinzip sehr weitgehend übereinstimmen, in gar keinem Zusammenhange mit dem Abschmelzen der Rohre steht.

In einer Fußnote auf S. 229 des neu erschienenen Buches von J. Franck und P. Jordan, „Anregung von Quantensprüngen durch Stöße", wird der Unterschied in den Resultaten von Donat[1]) und mir[2]) erwähnt und vermutungsweise darauf zurückgeführt, daß „im Gaszusatz des Herrn Loria Verunreinigungen beim Abschmelzen des Quarzrohres entstanden sind". Diese Bemerkung ist offenbar auf ein Mißverständnis zurückzuführen, und ich möchte daher zur Klärung der Sachlage folgendes hinzufügen.

1. Meine Resultate stimmen im Prinzip vollständig mit denen von Donat überein. Ebenso wie Donat habe ich gefunden, daß die sensibilisierte Fluoreszenz von Tl durch Zusätze von Argon und Stickstoff verstärkt wird, und daß die Helligkeit der einzelnen Linien eine verschiedene Funktion des Zusatzgasdruckes ist. Der von den Herren Franck und Jordan beanstandete „Einwand" war demnach nicht gegen diese Resultate der Beobachtungen von Donat gerichtet. Ich bemerkte nur, daß die Tatsache der Verstärkung der sensibilisierten Fluoreszenz durch den Gaszusatz an und für sich nicht ausreicht, um die Hypothese von Franck bezüglich der Rolle, welche den metastabilen 2^3P_0-Atomen beim elementaren Akt des Energietransportes zukommt, zu verifizieren. Unter den Versuchsbedingungen, die Donat beschrieben hatte und unter denen ich (im ersten Teile meiner Untersuchung) seine Beobachtungen bestätigt gefunden habe, blieb noch immer die Möglichkeit vorhanden, den Effekt der Verstärkung der Fluoreszenz auf eine andere Weise zu erklären. Er konnte nämlich durch das verschieden rasche Wegdiffundieren des Tl-Dampfes verursacht gewesen sein und würde dann nichts mit dem Übergang der Hg-Atome

[1]) K. Donat, ZS. f. Phys. **29**, 345, 1925.
[2]) S. Loria, Phys. Rev. **26**, 573, 1925.

in den metastabilen Zustand zu tun haben. Daß es eben nicht der Fall ist, daß die Hypothese von Franck wirklich als die einzig mögliche Erklärung der Verstärkung der sensibilisierten Fluoreszenz übrigbleibt, ist erst auf Grund des Studiums des Phänomens unter verschiedenen Bedingungen der Diffusion und des Druckgefälles, und hauptsächlich durch den Nachweis der Existenz der Verstärkung im abgeschmolzenen Rohre einwandsfrei und endgültig erwiesen worden. Der Hauptwert der Versuche mit gleichförmig geheizten, abgeschmolzenen Quarzrohren scheint mir gerade darin zu liegen, daß sie in radikalster Weise alle anderen Erklärungsmöglichkeiten des Verstärkungseffektes ausschließen und somit das von Franck postulierte Mitspielen metastabiler Atome gewissermaßen ad oculos demonstrieren.

Falls, wie die Herren Franck und Jordan vermuten, beim Abschmelzen des Quarzrohres etwas Gas frei gemacht worden wäre, so wird es wohl sicher weniger gewesen sein, als zur Schwächung des bekanntlich auf Verunreinigungen äußerst empfindlichen Effektes nötig ist. Übrigens wäre der Hinweis auf die Möglichkeit einer Verunreinigung des Gaszusatzes beim Abschmelzen des Quarzrohres nur dann gerechtfertigt, wenn mein Versuch mit abgeschmolzenen Röhren zu einem negativen Resultat geführt hätte. Das positive Resultat spricht aber gerade dafür, daß das Abschmelzen tatsächlich unschädlich war.

2. Allerdings besteht zwischen den Resultaten von Donat und von mir ein Unterschied, der aber mit dem Abschmelzen des Rohres gar nicht zusammenhängt. Er bezieht sich auf die Gestalt der Kurven, die die Abhängigkeit der Lichtstärke der Tl-Linien vom Zusatz der Gase Stickstoff und Argon wiedergeben.

Nach Donat nimmt z. B. die Intensität der Linien 5350, 3776, 2768 Å mit zunehmendem Zusatzgasdruck anfangs rasch zu, erreicht bei Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber einen Maximalwert, der aber dann bis zum Atmosphärendruck unverändert bleibt. Die Kurven des Intensitätsverlaufes anderer Linien weisen bei Donat mehr oder weniger ausgeprägte Maxima auf.

Meine Beobachtungsergebnisse ließen bei allen Linien, ohne Ausnahme, mehr oder weniger ausgeprägte aber immer unzweifelhaft erkennbare Maxima der Kurven erkennen.

Ich stimme den Herren Franck und Jordan darin bei, daß ein detailliertes Eingehen auf die möglichen Gründe dieser Verschiedenheit der Beobachtungsergebnisse „wegen des möglichen Einflusses der Verbreiterung der Absorptionslinie noch verfrüht sei". Keineswegs aber

darf der erwähnte Unterschied in den Resultaten von Donat und von mir auf Verunreinigungen beim Abschmelzen zurückgeführt werden, weil die Beobachtungen in beiden Fällen unter identischen Bedingungen, d. h. in nicht abgeschmolzenen Quarzrohren, ausgeführt worden waren.

Die Abnahme der Intensität der Fluoreszenzlinien bei höheren Drucken ließe sich ungezwungen dadurch erklären, daß dann auch ein Teil der angeregten Tl-Atome durch Stöße zweiter Art ihre Anregungsenergie strahlungslos verliert[1]).

Sollten weitere Beobachtungen ergeben, daß manche Linien ihre Intensität, ungeachtet der viel zahlreicheren Zusammenstöße, mit den Molekülen des Zusatzgases ausnahmsweise dennoch bewahren können, dann wäre es interessant, nach der Ursache dieses Verhaltens zu fragen. Sehr wertvolles Material bringen schon in dieser Hinsicht die Resultate einer wichtigen Untersuchung von W. Orthmann und P. Pringsheim[2]), die sich allerdings nur auf die Beeinflussung der Intensität der Tl-Linien durch den Druck des Quecksilberdampfes, ohne Zusatzgas, beziehen.

Ich habe jetzt leider kein Laboratorium zur Verfügung und mußte auf die Weiterführung meiner Experimentalarbeiten verzichten. Deswegen hielt ich es für angebracht, im Interesse der Ökonomie der Forschung, diesen wirklichen Tatbestand möglichst klar festzustellen.

---

[1]) S. Loria, Phys. Rev. **26**, 579, 1925.
[2]) W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **35**, 626, 1926.

Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases.

Von E. Wertheimer in Bielefeld.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juli 1926.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit wird auf elektromagnetischer Grundlage der Zusammenhang zwischen der Temperatur und den verschiedenen Energiegrößen untersucht. Indem die Hypothese aufgestellt wird, daß mit dem Stoß einer Gasmolekel gegen eine Gefäßwand nicht nur ein elastischer Prozeß sondern auch ein elektrodynamischer Prozeß verknüpft ist, wird aus Erfahrungstatsachen das folgende elektromagnetische Gesetz abgeleitet: die räumliche Strahlungsenergie, soweit sie durch die schwarzen Gefäßwände und die translatorischen Bewegungen der Molekeln entsteht, wird im absolut stabilen Zustand dargestellt durch die Gleichung $u = a\,T^4 + \varphi(v)\,.\,T$. Dies gilt zunächst nur für ein stark verdünntes Gas.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt [1]), daß die kinetischen Entropiebetrachtungen der Gastheorie keine strenge Gültigkeit für ein reales Gas besitzen, weil die Erfahrungstatsache vernachlässigt wird, daß ein mechanisches aus einer Anzahl Gasmolekeln bestehendes System in allen realisierbaren Fällen mit einem elektromagnetischen aus Strahlungsenergie bestehenden System untrennbar verbunden ist. Als unmittelbare Folge ergab sich hieraus, daß der Zusammenhang zwischen der Energie und der Temperatur eines Gases in anderer Weise als bisher üblich darzustellen ist. Dies soll in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden. Zunächst mögen die bereits l. c. erhaltenen Resultate, soweit sie hier in Betracht kommen, zusammengestellt werden.

Setzt man [2]) für die Gesamtenergie E, welche aus Körperenergie U und Strahlungsenergie $v\,u$ besteht,

$$E = U + v\,u,$$

und für den Gesamtdruck p, der sich aus dem mechanischen Druck p_1 und dem Strahlungsdruck p_2 zusammensetzt,

$$p = p_1 + p_2,$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 596, 1925.

[2]) Vgl. l. c. § 1.

so ist im absolut stabilen Zustand bei Ausschluß des Wärmeaustausches mit anderen Systemen

$$\delta S = \frac{\delta E + p\,\delta v}{T} = \frac{\delta (U + v u) + (p_1 + p_2)\,\delta v}{T} = 0. \qquad (1)$$

Dieser bekannte, durch den zweiten Hauptsatz gegebene Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Gesamtenergie im Gleichgewichtszustand läßt sich ohne weiteres anschreiben.

Es wurde nun aus der Erfahrung das Resultat erhalten [1]), daß dieser Zustand immer dann und nur dann vorhanden ist, wenn das Gas mit einem schwarzen Körper im stationären Strahlungsaustausch steht, was am einfachsten durch schwarze Wände des Untersuchungsgefäßes erreicht wird. Ein absolut stabiles Temperaturfeld, im folgenden kurz „Temperaturfeld" genannt, ist in einem Untersuchungsgefäß demnach nur dann vorhanden, wenn die schwarzen Wände nicht nur schwarze Strahlung ihrer Eigentemperatur T:

$$\pi . K = \frac{c}{4}\, a\, T^4 = \frac{c}{4} \int_0^\infty \frac{8\pi \nu^3 h}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu \; \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}, \qquad (2)$$

in das Gefäß hineinstrahlen, sondern auch dauernd daraus zurückempfangen. Auf diesem Resultat, das über die mechanische Theorie der Wärme und über die kinetische Theorie der Gase hinausführt, beruhen die nachfolgenden Ausführungen.

In Betracht kommt der Zusammenhang zwischen der Temperatur und vier verschiedenen Energiegrößen, nämlich der Gesamtenergie E, der räumlichen Strahlungsenergie u, der Körperenergie U und der Bewegungsenergie der Molekeln L.

1. Zunächst sind durch die Bedingung (2) die theoretischen Unterlagen für den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Strahlungsenergie u gegeben. Es bedeutet nämlich die Gleichung (2) im Sinne der Maxwellschen Theorie die Randbedingung des Temperaturfeldes. Die elektromagnetischen Erscheinungen in dem Feld, von denen die Strahlungsenergie u abhängt, sind durch die allgemeinen Gleichungen

$$\text{rot}\, \mathfrak{H} = \frac{D}{c} \cdot \dot{\mathfrak{E}}, \qquad (3)$$

$$\text{rot}\, \mathfrak{E} = \left[-\frac{1}{c} \cdot \dot{\mathfrak{H}} \right] \qquad (3\,a)$$

[1]) l. c. § 4 und 5.

bestimmt. Würde die Dielektrizitätskonstante D, welche erfahrungsgemäß sowohl von der betrachteten Substanz A als auch vom spezifischen Volumen v abhängt und hier noch außerdem — ebenso wie in der Strahlungstheorie der Brechungsindex n — als Funktion der Frequenz ν zu betrachten ist, in ihrer Abhängigkeit von diesen Größen bekannt sein, so ließe sich [1])

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = f(A, v, T) \tag{4}$$

aus den Gleichungen (2), (3) und (3a) ohne weiteres berechnen. Mangels dieser Kenntnis von D wird man vorläufig andere Wege zur Ermittlung der Gleichung (4) einzuschlagen haben. Es stehen hierfür bei den Gasen mehrere bekannte Gesetzmäßigkeiten zur Verfügung.

2. Bezüglich des Zusammenhanges zwischen der Temperatur und der zweiten in der Gleichung (1) erscheinenden Energiegröße, der Körperenergie U, ergab sich (l. c.) das Folgende:

Der absolut stabile Zustand ist nur dann vorhanden, und die Gleichungen (2) und (4) sind demnach nur dann erfüllt, wenn Gleichgewicht zwischen der Körperenergie und der Strahlungsenergie

$$U = F(v, u) \tag{5}$$

besteht, d. h. wenn sich nicht im Mitttel dauernd Körperenergie in Strahlungsenergie umwandelt oder umgekehrt. Denn wenn eine solche Umwandlung stattfände, würden die schwarzen Wände keine schwarze Strahlung aus dem Gefäß zurückempfangen. Die Gleichung (5) ist somit implizite in der Gleichung (4) enthalten. Berücksichtigt man, daß ein Gas kein schwarzer Körper ist, sondern nur Energie bestimmter Eigenfrequenzen $\mathfrak{u}_\nu$ absorbiert und emittiert, so kann man die Gleichung (5) durch die speziellere Gleichung

$$U = \varphi(v, \mathfrak{u}_\nu) \tag{5a}$$

ersetzen. Da man durch Verbindung der Gleichungen (4) und (5a) für jedes U einen ganz bestimmten Wert

$$U = \chi(A, v, T) \tag{6}$$

erhält [2]), so ist hiermit auch der theoretische Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Körperenergie festgelegt. Bemerkenswert ist dabei, daß nunmehr der Zusammenhang zwischen den beiden Größen

[1]) Siehe die spätere Gleichung (9).

[2]) Vgl. l. c. § 7 b. Anstatt der betrachteten Substanz A kann man spezieller die Eigenfrequenz ν dieser Substanz einführen, wie es z. B. auch bei der Theorie der spezifischen Wärme fester Substanzen geschieht.

durch das Zwischenglied der Strahlungsenergie hergestellt wird, also kein unmittelbarer ist, wie ihn die kinetische Gastheorie notwendigerweise infolge der Vernachlässigung der Strahlungsenergie u annehmen muß. Da die Gleichungen (2), (3), (4) und (5) auf der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes beruhen, wird man sagen dürfen, daß sie — im Gegensatz zu den Anschauungen der kinetischen Theorie — die Grundlagen einer elektromagnetischen Theorie der Gase bilden.

3. Hat man die analytische Form der Gleichungen (4) und (6) erhalten, so ist auch die dritte Energiegröße der Gleichung (1), nämlich die Gesamtenergie

$$E = U + v u,$$

bestimmt. Aus der Erfahrung kann man alsdann noch entnehmen, daß die qualitativ wichtige, für die Definition der Temperatur maßgebende Größe $v u$ quantitativ neben der Größe U verschwindend klein ist. Man kann deshalb immer dann, wenn es nicht gerade auf die Strahlungsgröße ankommt, ohne weiteres zur Vereinfachung sehr angenähert

$$E = U, \quad c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, \quad p = p_1$$

setzen, wovon im folgenden Gebrauch gemacht werden wird. Speziell wird dies bei der theoretischen Verwertung empirischer Tatsachen gestattet sein, da sich z. B. die Drucke p und p_1 experimentell gar nicht unterscheiden lassen.

4. Als vierte Energiegröße kommt schließlich noch die durch die kinetische Theorie definierte Bewegungsenergie L der Molekeln in Betracht. Für den Fall eines idealen einatomigen Gases ist sie bis auf eine additive Konstante mit der Körperenergie U identisch. Aber auch für den allgemeinen Fall eines beliebigen Gases ist sie von großer Bedeutung, weil merkwürdigerweise durch L und nicht durch U der Druck p des Gases bestimmt ist [1]). Da in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich die bekannteste Gesetzmäßigkeit der Gase, nämlich die Gasgleichung, untersucht wird, und hierin der Druck p erscheint, so wird uns speziell die Bewegungsenergie L interessieren, obwohl es keine thermodynamische Größe ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß wir uns im folgenden nicht mit den Gesetzen der schwarzen Strahlung beschäftigen werden. Da ein Gas kein schwarzer Körper ist, kann nicht verlangt werden, daß sich

[1]) Vgl. den späteren § 4.

diese Gesetze aus Betrachtungen der Gase ableiten lassen. Wir nehmen an, daß sie jedenfalls existieren und spezieller, daß sie durch das Stefan-Boltzmannsche und Plancksche Gesetz gegeben sind. Es kann jedoch das Plancksche Gesetz durch irgend ein anderes ersetzt werden, falls es wider Erwarten nicht streng gültig sein sollte, ohne daß dies die nachfolgenden Ausführungen weiter beeinflussen würde. Es würde sich nur die Randbedingung (2) dadurch ändern.

§ 2. Das Temperaturfeld. Nach dem vorigen Paragraphen besteht in einem Untersuchungsgefäß immer dann und nur dann ein Temperaturfeld, wenn die Randbedingung (2) erfüllt ist. Es ist hieraus die räumliche Strahlungsenergie u zu ermitteln.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse im idealen Fall des absoluten Vakuums. Der Bedingung wird durch die Annahme genügt, daß sich im Gefäß gemäß dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz die räumliche Strahlung

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = a\, T^4 \tag{7}$$

befindet, und ihre spektrale Verteilung durch das Plancksche Gesetz

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{7a}$$

dargestellt wird.

Als weiterer einfacher Fall bietet sich ein von Planck in seiner Strahlungstheorie behandeltes Problem dar. Es wird dabei angenommen, daß sich im Vakuum eine Anzahl ruhender Resonatoren befindet. Die Berechnungen sind durchgeführt unter der Voraussetzung, daß diese „Probekörper" das Feld nicht deformieren, und in dem Gefäßraum nach wie vor die Maxwellschen Vakuumgleichungen gelten. Dann bleiben die durch die Gleichungen (7) und (7a) ausgedrückten Beziehungen zwischen Temperatur und Strahlungsenergie bestehen, und man hat nur noch zu untersuchen, wie groß die mittlere Energie eines Resonators U' sein muß, damit die Gefäßwände schwarze Strahlung aus dem Raum zurückerhalten. Verbleibt man der Einfachheit halber bei der ursprünglichen Planckschen Annahme der stetig emittierenden und stetig absorbierenden Resonatoren [1]), die sich gegenseitig nicht beeinflussen, so erhält man bekanntlich

$$U' = \frac{c^3}{8\pi\nu_0^2}\, \mathfrak{u}_{\nu_0} \tag{8}$$

[1]) Ob solche in der Natur existieren, ist unwesentlich, da im folgenden zu realen Bohrschen Atomen übergegangen wird.

wo ν_0 die Eigenfrequenz des Resonators bedeutet. Durch Verbindung der Gleichungen (7a) und (8) ergibt sich dann

$$U' = \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1} \tag{8a}$$

als Beziehung zwischen der mittleren Körperenergie eines Resonators und der Temperatur [1]).

Hiermit ist ein Beispiel für die in der Einleitung (§ 1) erwähnte Art und Weise gegeben, in welcher die Untersuchung des Problems geschehen soll. Die Gleichungen (7) und (7a) stellen den Zusammenhang zwischen Temperatur und Strahlung, die Gleichung (8) die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie dar. Durch ihre Verbindung erhält man den Zusammenhang zwischen der mechanischen Körperenergie und der Temperatur. Man kann aber auch, wenn die Gleichungen (8) und (8a) empirisch bekannt sind, so vorgehen, daß man durch ihre Verbindung rückwärts die Gleichungen (7) und (7a) ermittelt. Hiervon wird im folgenden Gebrauch gemacht werden.

Um nunmehr zu einem realen Gas zu gelangen, hat man die fiktiven ruhenden Planckschen Resonatoren durch reale sich bewegende Bohrsche Atome bzw. Molekeln zu ersetzen. Ferner hat man von den Maxwellschen Vakuumgleichungen zu den allgemeinen Gleichungen, welche die Dielektrizitätskonstante D enthalten, überzugehen. Dann läßt sich aus der Maxwellschen Theorie unmittelbar ein Ausdruck für die räumliche Energie des Temperaturfeldes angeben, während die Gleichgewichtsbedingung zwischen Körperenergie und Strahlungsenergie zunächst offenbleiben muß.

Nach der Maxwellschen Theorie lautet bekanntlich die Grenzbedingung an der Trennungsfläche zweier Medien (1 und 2) für ein elektrostatisches Feld, daß die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung stetig ist, dagegen die Normalkomponente der elektrischen Feldstärke im Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten der beiden Medien springt. Für ein Temperaturfeld ist diese Bedingung sinngemäß dahin zu ändern, daß die Normalkomponente der elektrischen Feldstärke stetig sein muß, dagegen die dielektrische Verschiebung sich um den

[1]) Es ist bemerkenswert, daß bei unserer Betrachtungsweise keine Möglichkeit vorliegt, für die stetig absorbierenden und stetig emittierenden Resonatoren zum Rayleighschen Gesetz zu gelangen. Vgl. dagegen den späteren § 7.

Wert $\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{3}{2}}$ ändert. Aus der Randbedingung (2) erhält man hieraus ohne weiteres [1])

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^3 h D^{\frac{3}{2}}}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu = \overline{D^{\frac{3}{2}}}\, a T^4, \qquad (9)$$

womit der gesuchte Ausdruck gewonnen ist. Die Dielektrizitätskonstante D ist unter dem Integralzeichen hierbei auch als Funktion der Frequenz zu betrachten.

Diese Gleichung hat nur insofern Interesse, als sie gestattet, ein negatives Resultat abzuleiten, nämlich zu zeigen, daß die übliche in der Strahlungstheorie benutzte Formel für das hier behandelte Problem nicht in Betracht kommt.

Man gelangt zu dieser Formel, indem man nach der Maxwellschen Relation

$$D = n^2 \qquad (10)$$

setzt. Denn dann geht die Gleichung (9) in

$$u = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^3 h n^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu \qquad (11)$$

über [2]).

Versteht man nun, wie üblich, unter dem Brechungsindex n die experimentell ermittelten Werte, so ist die Gleichung (11) richtig für den Fall, daß diese Werte tatsächlich vorhanden sind, d. h. wenn eine Substanz mit schwarzem Licht höherer Temperatur irreversibel durchstrahlt wird. Die Gleichung (11) gibt dann an, wieviel von der hindurchgesandten Strahlung stationär in dem Untersuchungsgefäß vorhanden ist. Sie gilt jedoch nicht für die im absolut stabilen Zustand vorhandene Strahlungsenergie.

Um diesen Beweis zu führen, ist es zweckmäßig, zu einer anderen Strahlungsgröße, nämlich der spezifischen Intensität der Strahlung $\mathfrak{K}_\nu$

---

[1]) Vgl. hierzu M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., § 109, S. 104. Es ist für schwarze Strahlung

$$u = \frac{1}{8\pi}\left\{\overline{\mathfrak{E}_x^2} + \overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2} + \overline{\mathfrak{H}_x^2} + \overline{\mathfrak{H}_y^2} + \overline{\mathfrak{H}_z^2}\right\} = \frac{3}{4\pi}\,\overline{\mathfrak{E}_z^2} = a T^4.$$

Demnach allgemein

$$u = \frac{3}{4\pi}\left[\overline{D^{\frac{3}{2}} \cdot \mathfrak{E}^2}\right] = \overline{D^{\frac{3}{2}}}\, a T^4.$$

[2]) Vgl. M. Planck, l. c. Gl. (301).

der Frequenz ν überzugehen. Sie ist im absolut stabilen Zustand gleich dem Quotienten aus dem Emissionskoeffizienten und dem Absorptionskoeffizienten für diese Schwingungszahl [1]):

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}. \tag{12}$$

Andererseits ist bei irreversibler Durchstrahlung [2])

$$\mathfrak{K}_{\nu i} = n^2 \cdot \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{12a}$$

Sind die beiden Werte $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_{\nu i}$ identisch, so hat man

$$\varepsilon_\nu = \alpha_\nu \cdot n^2 \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{12b}$$

Da nun aus der beistehend wiedergegebenen Drudeschen Figur 1 [3]) das Absorptionsvermögen $\varkappa$ und der Brechungsindex n in ihrem spektralen Verlauf beim Durchgang durch eine Eigenfrequenz der Substanz bekannt sind, so läßt sich wenigstens qualitativ auch der spektrale Verlauf der Größe ε_ν angeben, wenn die Gleichung (12 b) zulässig ist.

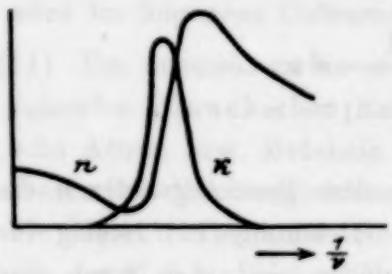


Fig. 1.

Versucht man, das Emissionsvermögen nach der Gleichung (12 b) zu konstruieren, so gelangt man zu einem offenbar völlig unmöglichen Resultat, bei dem die Kurve ε_ν ganz unsymmetrisch zur Eigenfrequenz verläuft. Der spektrale Verlauf der Emission muß nach der Gleichung (12) mit der Absorption parallel gehen. Die Verbindung der für den absolut stabilen Zustand gültigen Gleichung (12) mit der für irreversible Strahlung gültigen Gleichung (12a) kann demnach nicht zulässig sein [4]).

Tatsächlich braucht ja auch nicht die gleiche spektrale Verteilung der Strahlungsenergie für die Fälle der irreversiblen Durchstrahlung und des absolut stabilen Zustandes angenommen zu werden. Es ist im Gegenteil nach dem zweiten Hauptsatz eine Änderung der Verteilung

---

[1]) Vgl. M. Planck, l. c. Gl. (27).
[2]) Derselbe, l. c. Gl. (300).
[3]) Optik, Leipzig 1906, S. 382.
[4]) Vgl. hierzu M. Planck, l. c. S. 44, Anm.

(Entropievermehrung) zu erwarten, wenn sich der absolut stabile Zustand herstellt. Hiermit fällt die Möglichkeit fort, die experimentellen Werte des Brechungsindex für unser Problem zu benutzen.

§ 3. Umformung der Gleichung (9). Um nun etwas Näheres über das Temperaturfeld zu erfahren, beachten wir, daß sich das Feld nach der in der Einleitung entwickelten Anschauung aus zwei Teilen zusammensetzt: einem Teil, der unabhängig von der betrachteten Substanz von den schwarzen Wänden erzeugt wird, und einem zweiten Teil, der mit der Substanz und ihrem spezifischen Volumen variiert. Um dies darzustellen, schreiben wir die Maxwellschen Gleichungen in der Lorentzschen Form

$$\text{rot}\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{E}} + \frac{1}{c}\,(\varrho\,\mathfrak{v}), \tag{13}$$

$$\text{rot}\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}} \tag{13a}$$

an und zerlegen die Strahlungsenergie u in zwei Teile:

$$u = u_0 + u'. \tag{14}$$

Die Größe u_0 sei definiert als Vakuumenergie, welche im absolut stabilen Zustand durch die Gleichungen (7) und (7a) gegeben ist. Die Größe u' sei definiert durch die Bedingung, daß sie gleichzeitig mit dem Zusatzglied $\left(\frac{1}{c}\,\varrho\,\mathfrak{v}\right)$ der Gleichung (13) verschwinden soll. Durch diese Definition ist erreicht, daß die Randbedingung (2) automatisch erfüllt ist. Die Größe u' ist dann die Zusatzstrahlungsenergie, welche infolge der Anwesenheit und der Bewegungen der Molekeln im Vakuum vorhanden ist, sich der Energie des schwarzen Spektrums überlagert und als Energie des Temperaturspektrums der betrachteten Substanz A bezeichnet werden kann. Sie wird dargestellt durch die Gleichung

$$u' = \int_0^\infty \mathfrak{u}'\,d\nu = \int_0^\infty (\mathfrak{u} - \mathfrak{u}_0)\,d\nu \tag{14a}$$

und ist erfahrungsgemäß noch vom spezifischen Volumen der Substanz abhängig. Es ist demnach

$$u' = F(A, v, T). \tag{15}$$

Um jetzt noch die Körperenergie in allgemeiner Form als Funktion der Strahlungsenergie darzustellen, ist zu beachten, daß sowohl die schwarze Strahlung u_0 als auch die individuelle Strahlung u' Energie

der sich mit der Substanz A ändernden Eigenfrequenzen u, enthält. Die betreffende Gleichgewichtsbedingung kann demnach die Form

$$U = f(A, v, u_0) \tag{16}$$

oder

$$U = \chi(A, v, u') \tag{16a}$$

oder

$$U = \psi(A, v, u_0 + u') \tag{16b}$$

besitzen. Hierauf wird später noch eingegangen werden.

Wir wollen nun untersuchen, wodurch die Größe u' entsteht, indem wir schrittweise vom Vakuum zu einem Gasraum übergehen.

Zunächst nehmen wir an, es seien analog den Planckschen Resonatoren eine Anzahl ruhender Bohrscher Molekeln im Vakuum vorhanden, welche durch ihr Eigenvolumen einen Teil des Vakuums erfüllen, schließen jedoch die temperaturabhängigen intramolekularen Schwingungen der Planckschen Theorie bei ihnen aus. Dann kann hierdurch eine Vergrößerung oder auch eine Verkleinerung der Vakuumenergie entstehen. Diese Veränderung der Energie u_0 durch das Eigenvolumen werde durch die Größe u_1' dargestellt.

Nunmehr lassen wir die Planckschen intramolekularen Eigenschwingungen der ruhenden Molekeln zu. Wir wollen mit der Möglichkeit rechnen, daß rückwirkend hierdurch die Strahlungsenergie des Vakuums beeinflußt wird, und bezeichnen die Vergrößerung der Strahlungsenergie mit u_2' [1]).

Weiter mögen sich die Molekeln bewegen, aber noch keine Zusammenstöße erleiden. Die Rückwirkung, welche durch die Bewegung der aus positiv und negativ geladenen Teilchen bestehenden Körper in dem elektromagnetischen Temperaturfeld entstehen kann, sei durch die Größe u_3' dargestellt.

Schließlich haben wir noch die Stöße der Molekeln gegen die Grenzwände und die anderen Molekeln zu berücksichtigen. Es findet dabei zunächst eine Bremsung der Translationsenergie statt, womit ein Strahlungsvorgang verknüpft sein kann. Hierdurch entstehe im Feld die Größe u_4'.

Sodann kann auch eine Störung der vorhandenen oder auch eine Erzeugung neuer rotatorischer oder oszillatorischer Schwingungen [2]) durch

[1]) In der Planckschen Strahlungstheorie wird u_2' bekanntlich Null gesetzt.

[2]) Vgl. die Nernstsche Theorie der spezifischen Wärme, Neuer Wärmesatz, S. 61—65.

die Stöße herbeigeführt werden. Wir fassen ihre Wirkung auf das Feld durch die Größe u'_5 zusammen.

Man hat demnach, wenn man zur Vereinfachung die nicht ohne weiteres zulässige, aber für unsere späteren Betrachtungen unwesentliche Hypothese der ungestörten Superposition macht,

$$u' = u'_1 + u'_2 + u'_3 + u'_4 + u'_5, \tag{14b}$$

wo die eine oder andere Größe der rechten Seite auch Null oder negativ sein kann.

§ 4. Das Gesetz der thermischen und elastischen Größen. Während in den vorigen Paragraphen nur die üblichen allgemeinen Anschauungen über die Vorgänge, welche sich in einem Gasraum abspielen, benutzt sind, gehen wir jetzt dazu über, von empirisch bekannten Gesetzmäßigkeiten der Gase Gebrauch zu machen. Zunächst bietet sich eine Erfahrungstatsache dar, welche man als Gesetz der thermischen und elastischen Größen bezeichnen kann. Dieses Gesetz sagt das Folgende aus:

Unterscheidet man zwischen der Gesamtenergie E bzw. der praktisch damit identischen Körperenergie U und der translatorischen Bewegungsenergie L der Molekeln, so sind bei einem Gas die thermischen Größen, z. B. die spezifische Wärme c_v, durch U, die elastischen Größen, z. B. der Druck p, durch L bestimmt [1]). Die Größe U hängt wesentlich von der Anzahl Atome in der Molekel, die Größe L vom Molekulargewicht ab [2]). Bezüglich der elastischen Größen verhalten sich demnach alle Gase, als ob sie einatomig wären. Hieraus ist ersichtlich, daß die Untersuchung der Beziehungen

$$U = f(A, v, T)$$

und

$$L = F(A, v, T)$$

getrennt voneinander vorzunehmen ist, wie es ja auch in der kinetischen Theorie, in zwei verschiedenen Kapiteln geschieht.

Die Theorie der thermischen Größen ist nun anscheinend sehr kompliziert und das Beobachtungsmaterial spärlich und unsicher. Die Vorstellungen, welche man sich für den festen Aggregatzustand in den Raumgittern gebildet hat, lassen sich auf den gasförmigen Zustand nicht übertragen. Wir wollen deshalb auf die Untersuchung der thermischen Größen verzichten und uns im folgenden auf die einfacheren elastischen Größen beschränken.

---

[1]) Vgl. J. P. Kuenen, Zustandsgleichungen, 1907, S. 122.

[2]) Vgl. O. E. Meyer, Gastheorie, 2. Aufl., S. 129. U und L entsprechen den Bezeichnungen H und K.

Wir machen zu diesem Zweck von dem obigen Gesetz Gebrauch, indem wir die Differenz

$$U - L$$

vernachlässigen und schreiben an Stelle der Gleichungen (15) und (16) die folgenden Beziehungen an:

$$u' = F(A, v, T), \tag{17}$$

$$L = f(A, v, u_0) \tag{18}$$

bzw.

$$L = \chi(A, v, u') \tag{18a}$$

bzw.

$$L = \psi(A, v, u_0 + u'). \tag{18b}$$

Unsere Aufgabe besteht dann darin, die analytische Form dieser Gleichungen aus den empirisch bekannten Gesetzmäßigkeiten der Zustandsgleichungen zu entnehmen. Zuvor sei jedoch eine kurze Diskussion der vorstehenden Gleichungen gestattet.

Das Problem, mit dem wir uns hier beschäftigen, ist die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der Temperatur und den Energiegrößen, nicht etwa die Ermittlung einer praktisch brauchbaren Zustandsgleichung[1]). Besonderes theoretisches Interesse verdient hierbei die durch die Gleichung (17) dargestellte Beziehung. Es wird darin nach dem Gesetz gefragt, welches das Stefan-Boltzmannsche Gesetz für den Fall ergänzt, daß man vom absoluten Vakuum zu einem von einem Gas erfüllten Raum übergeht. Man könnte versuchen, das betreffende Gesetz aus den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen unter Hinzunahme geeigneter Hypothesen rein theoretisch abzuleiten. Es würde dies die Erweiterung der Theorie sein, auf welche Planck im Schlußkapitel seiner Theorie der Wärmestrahlung[2]) bereits hinweist. Einfacher scheint es zu sein, das Gesetz aus der Erfahrung zu entnehmen, und soll deshalb dieser Weg eingeschlagen werden.

Auf die hierbei in Betracht kommende indirekte Methode wurde bereits oben bei den Gleichungen (8) und (8a) hingewiesen. Um die Beziehung zwischen u und T zu erhalten, ermittelt man den Zusammenhang zwischen L und u, da ein Zusammenhang zwischen den Größen L und T empirisch bekannt ist. Im speziellen wird hierbei wie folgt vorgegangen werden:

---

[1]) Für dieses wichtige Problem dürfte die übliche Methode, die realen Gaszustände durch Zusatzglieder aus der Gasgleichung abzuleiten, nach wie vor die einzig brauchbare bleiben.

[2]) Speziell in der ersten Auflage.

Zunächst vereinfachen wir das Problem dadurch, daß wir das Volumen des Gases konstant halten. Es geschieht dies mit Rücksicht auf die empirische Tatsache, daß sich die Strahlungsgrößen, welche mit der Dielektrizitätskonstante in Zusammenhang stehen, bei einer Variation des spezifischen Volumens in komplizierter Weise ändern[1]). Sodann fassen wir ein nahezu vollkommenes Gas ins Auge, wo die einfachen Gasgesetze mit hinreichender Annäherung erfüllt sind. Dann gilt erfahrungsgemäß mindestens sehr angenähert

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial L}{\partial u'}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial u'}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}\frac{R}{M} = \frac{L}{T}. \tag{19}$$

Man hat nun $\left(\frac{\partial L}{\partial u'}\right)_v$ aus der Erfahrung zu ermitteln. Dann kann man aus der Gleichung (19) sofort $\left(\frac{\partial u'}{\partial T}\right)_v$ entnehmen und hat damit zunächst für ein verdünntes Gas einen partiellen Differentialquotienten der Gleichung (17) gewonnen, der als Grundlage für die weitere Untersuchung dienen kann.

Zu der Größe u' in den obigen Gleichungen (17) bis (18b) ist noch zu bemerken, daß sie nicht mehr durch die Gleichung (14b) gegeben zu sein braucht, weil die Körperenergie $U - L$ ausgeschaltet wurde. Wir setzen deshalb fest, daß beliebige Teilbeträge (u_1' bis u_5') Null sein dürfen, eventuell auch mehr, als es bei den Gleichungen (15) bis (16b) der Fall war. Mit anderen Worten: wir verstehen von jetzt ab unter der Größe u' die Zusatzstrahlungsenergie, welche durch die Anwesenheit und die translatorischen Bewegungen der Molekeln im Vakuum entsteht. Hierauf wird später noch näher eingegangen werden.

§ 5. Thermodynamische Diskussion der Gasgesetze. Wie im vorigen Paragraphen erwähnt wurde, wird bei der Untersuchung des vorliegenden Problems von der Gleichung

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}\frac{R}{M} = \frac{L}{T}$$

Gebrauch gemacht werden, und wird daher zunächst diese Gleichung diskutiert. Sie bzw. die Integralgleichung

$$L = \frac{3}{2}\frac{RT}{M} \tag{20}$$

[1]) Ebenso wie der Brechungsindex in der Dispersionstheorie.

bildet bekanntlich die kinetische Erklärung der Gasgleichung

$$p v = \frac{R T}{M}, \tag{21}$$

da sich aus den Gesetzen der Mechanik

$$p v = \frac{2}{3} L \tag{22}$$

ergibt. Die Gleichungen (20) und (21) lassen sich streng beweisen, wenn man

1. die Strahlungsenergie $v u$ vernachlässigt,
2. ein ideales einatomiges Gas voraussetzt,

welches (nach der Quantentheorie) durch die Gleichung

$$L + E_0 = U \tag{23}$$

definiert wird. Denn dann geht die Gleichgewichtsbedingung (1) über in[1])

$$\delta \sum = \frac{\delta (L + E_0) + p_1 \delta v}{\Theta} = 0. \tag{24}$$

Diese Beziehung wird tatsächlich bei den betreffenden Beweisen der Gastheorie an Stelle der thermodynamischen Beziehung (1) benutzt[2]).

Wir können nun ohne Beschränkung der Allgemeinheit für die Betrachtung der elastischen Größen an einem einatomigen Gas festhalten, da sich nach dem vorigen § 4 für diesen Fall alle Gase wie die einatomigen verhalten. Wir haben jedoch von dem fiktiven idealen Gas zu einem realen Gas überzugehen. Dies geschieht, indem wir die Gleichung (23) durch die Gleichung

$$L + \Phi + E_0 = U \tag{23a}$$

ersetzen. Die Größen (L und Φ) werden dargestellt[3]) durch

$$L = \frac{1}{2} \sum^{N} m w^2,$$

$$\Phi = -\frac{1}{2} G \sum_{a}^{N} \sum_{b}^{N} \frac{m_a \cdot m_b}{r^n} \qquad [a, \text{ nicht } b][4]).$$

---

[1]) Vgl. l. c. S. 598, Gl. (5), ferner § 6, S. 611.

[2]) Vgl. M. Planck, l. c. § 132.

[3]) In Helmholtzscher Schreibweise.

[4]) Hierzu sei bemerkt, daß der Ausdruck G nicht etwa die Gravitationskonstante darstellen soll, sondern eine von den individuellen Anziehungskräften der Substanz A abhängige Größe, demnach

$$G = f(A).$$

Ferner sei wegen des Exponenten n bzw. $n + 1$ auf die ausführlichen Betrachtungen von J. P. Kuenen hingewiesen, l. c. S. 180 ff. Führt man ent-

Setzt man in Übereinstimmung mit der von Boltzmann gegebenen Definition des idealen Gases[1]) in der Gleichung (23a)

$$\Phi = 0,$$

so gelangt man sofort zur Gleichung (23) zurück.

Wir wollen nun die Entropiegleichung (1) unter Benutzung der bisher gewonnenen Resultate für die elastischen Größen (Index el) umformen, wobei wir entsprechend der Gleichung (14)

$$u = u_0 + u'$$

auch den Strahlungsdruck p_2 in zwei Teile,

$$p_2 = \pi_0 + \pi',$$

zerlegen. Dann erhält man die Gleichgewichtsbedingung

$$\delta S_{el} = \frac{\delta (L + \Phi + E_0 + v \,.\, u_0 + v \,.\, u') + (p_1 + \pi_0 + \pi')\delta v}{T} = 0, \quad (25)$$

welche für ein reales Gas an die Stelle der kinetischen Gleichung (24) zu setzen ist. Aus der Bedingung (25) müssen sich alsdann die Gleichungen (20), (21) und (22) für den Fall, daß das Gas stark verdünnt ist, mit der aus der Erfahrung bekannten Annäherung ergeben.

Es entsteht nun die wichtige Frage, ob es zulässig ist, die Bedingung (25) in zwei voneinander unabhängige Teile

$$\delta S_0 = \frac{\delta (v \,.\, u_0) + \pi_0 \delta v}{T} = \delta \left(\frac{4}{3} a T^3 v \right) = 0 \quad (26)$$

und

$$\delta S'_{el} = \frac{\delta (L + \Phi + E_0 + v\, u') + (p_1 + \pi')\delta v}{T} = 0 \quad (26a)$$

zu zerlegen. Es wird erlaubt sein, wenn die beiden in den Gleichungen (26) und (26a) dargestellten Systeme voneinander unabhängig sind[2]). Nun rührt die schwarze Strahlung der Gleichung (26) von den Gefäßwänden her und ist unabhängig von der Natur und dem spezifischen Volumen des betrachteten Gases. Insoweit ist die Gleichung (26) zulässig. Es fragt sich jedoch, ob die translatorischen Bewegungen der Molekeln und die dabei entstehende Strahlung u' unabhängig von der Intensität der

---

sprechend den Anschauungen der chemischen Theorie die Abweichungen von den Gasgesetzen auf Polymerisation anstatt auf Anziehungskräfte zurück, so ist Φ eine Funktion, welche von dem Polymerisationsbestreben der betrachteten Substanz abhängt, und ist entsprechend darzustellen.

[1]) Gastheorie II. Teil, S. 1.

[2]) Vgl. M. Planck, l. c. S. 116, Anm. 1.

schwarzen Strahlung sind. Hierüber läßt sich aus der Erfahrung das Folgende aussagen:

Handelt es sich um die Körperenergie U, so kommt eine derartige Zerlegung nicht in Betracht. Denn jede Substanz hat für bestimmte Frequenzen ein selektives Absorptionsvermögen und absorbiert bei irreversibler Durchstrahlung um so intensiver, je mehr Energie der betreffenden Frequenz in der hindurchgesandten schwarzen Strahlung vorhanden ist. Im Gleichgewichtszustand ist also auch um so mehr Körperenergie vorhanden, je größer die Strahlungsenergie u_0 ist. Von den drei Gleichungen (16) ist demnach auch nur die dritte (16b),

$$U = \psi(A, v, u_0 + u'),$$

zulässig. Die für die Entropiezerlegung notwendige Bedingung, daß die betreffenden Systeme voneinander unabhängig sind, ist nicht erfüllt.

Handelt es sich dagegen, wie es hier der Fall ist, um die Bewegungsenergie L und die von ihr abhängigen elastischen Größen, so scheint die Erfahrung für die Zulässigkeit der Zerlegung und demnach für die Gleichung (18a)

$$L = \chi(A, v, u')$$

zu sprechen. Man kann dies aus den in der Atmosphäre zu beobachtenden Erscheinungen entnehmen. Die Intensität der Sonnenstrahlung und auch die damit stark variierende Größe von u_0 ist auf die Bewegungsenergie der Luftmolekeln (die sogenannte Windkälte) im allgemeinen von keinem erkennbaren Einfluß, indem die Veränderung der Bewegungsenergie sich in der Hauptsache durch Wärmeleitung an festen Körpern (speziell der Erdoberfläche) vollzieht. Es scheint demnach L von u_0 unabhängig zu sein. Wenn auch diese Erfahrungstatsache nicht als bündiger Beweis für die Zulässigkeit der Gleichungen (26) und (26a) zu betrachten ist[1]), wird man immerhin sagen dürfen, daß die Gleichungen durch die Erfahrung gestützt zu sein scheinen, wie sie sich dann auch aus unseren späteren Betrachtungen ergeben.

Sollten die Gleichungen (26) und (26a) tatsächlich richtig sein, so würden sie eine thermodynamische Erklärung für das in § 4 diskutierte verschiedene Verhalten der thermischen und elastischen Größen bilden. Bei den letzteren läßt sich die Entropie der schwarzen Strahlung absondern, bei den ersteren nicht.

---

[1]) Denn es ist auch möglich, daß die Einstellung des betreffenden Gleichgewichtes zwischen u_0 und L ganz außerordentlich langsam erfolgt.

§ 6. Über den Zusammenhang zwischen der Bewegungsenergie und dem individuellen Temperaturspektrum u'. Unabhängig von der im vorigen Paragraphen behandelten Frage, ob die Energiegrößen L und u' der Gleichung (26a) mit der schwarzen Strahlung u_0 in Verbindung stehen oder nicht, ist das Problem zu untersuchen, welcher Zusammenhang zwischen den Größen L und u' selbst vorhanden ist. Als theoretische Unterlagen stehen zwei Feststellungen zu Gebote: erstens ist laut § 3 bzw. 4 die Zusatzstrahlungsenergie u' infolge der Anwesenheit und der translatorischen Bewegungen der Molekeln im Vakuum vorhanden und ist auf das Zusatzglied $\frac{1}{c}(\varrho \mathfrak{v})$ der Lorentzschen Gleichung (13)

$$\text{rot}\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} + \frac{1}{c}(\varrho\,\mathfrak{v})$$

zurückzuführen; und zweitens setzt sich diese Größe u' aus höchstens fünf in § 3 näher definierten Termen (u_1' bis u_5') zusammen. Von diesen fünf Termen kann man für den vorliegenden Fall mehrere ohne weiteres ausschalten.

Zunächst kann die Größe u_1', ebenso wie die analoge Größe b der van der Waalsschen Theorie, vernachlässigt werden, wenn man sich auf ein stark verdünntes Gas beschränkt. Ferner kann man von den Termen u_2' und u_5' absehen, weil sie bei den einatomigen Gasen nicht oder nicht merklich existieren[1]) und deshalb auch bei den elastischen Größen mehratomiger Gase keine Rolle spielen können. Es verbleiben alsdann noch die Terme u_3' und u_4', wovon der eine (u_3') durch Erscheinungen der freien Weglängen, der andere (u_4') durch Erscheinungen bei den Stößen hervorgerufen wird, und zwar durch die Stöße der Molekeln gegen die Grenzflächen, wenn das Gas so stark verdünnt ist, daß die Stöße der Molekeln untereinander vernachlässigt werden können.

Wir lassen vorläufig die Frage nach der Existenz der Größe u_3' offen und beschäftigen uns nur mit der Größe u_4'. Es handelt sich dann darum, den Zusammenhang zwischen der Bewegungsenergie L und der

---

[1]) Bei einatomigen Gasen ist bekanntlich erfahrungsgemäß

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}\,\frac{R}{M}.$$

Es können demnach keine merklichen intramolekularen temperaturabhängigen Schwingungen, durch welche die Größen u_2' und u_5' hervorgerufen werden, vorhanden sein.

durch die Stöße der Molekeln gegen die Grenzflächen entstehenden Strahlung u_4' — vorausgesetzt, daß eine solche Strahlung überhaupt vorhanden ist — zu ermitteln.

Es ist nun aus der Erfahrung eine Erscheinung bekannt, bei der sich ein derartiger Zusammenhang zwischen Bewegungsenergie und Strahlung angeben läßt. Es handelt sich allerdings dabei nicht um neutrale Molekeln, sondern um Kathodenstrahlen. Aber der betreffende Vorgang unterliegt ebenso wie der hier zu betrachtende Fall den elektromagnetischen Gesetzen. Es sei gestattet, ihn kurz zu diskutieren, da er die erforderlichen Anhaltspunkte für die Behandlung des vorliegenden Problems geben kann.

Man denke sich in einem von schwarzen Wänden umgebenen Vakuum Kathodenstrahlen von einer Wand zur gegenüberliegenden ausgesandt. Ihre Geschwindigkeit reiche nicht aus, um die charakteristische Strahlung der Wand zu erregen. Man bezeichne mit L' die Bewegungsenergie der pro Sekunde auf 1 qcm der Wand stoßenden Elektronen, setze

$$L' = L_1' + L_2' \tag{27}$$

und verstehe unter L_2' die Energie derjenigen Elektronen, deren Energie sich in Strahlung umwandelt und unter St die infolgedessen von der Flächeneinheit der Wand pro Sekunde ausgehende Strahlung. Man hat dann nach dem Einsteinschen Gesetz für jeden Elementarprozeß

$$\Delta L_2' = h\nu \tag{27a}$$

und für die Summe

$$L_2' = \sum \Delta L_2' = \sum h\nu = St. \tag{27b}$$

Hält man die Anzahl der Kathodenstrahlen, also gewissermaßen das spezifische Volumen, konstant und vergrößert die Bewegungsenergie, so gilt auch für den neuen Wert von L_2' die Gleichung (27b) oder, als Differentialgleichung geschrieben,

$$\left(\frac{\partial L_2'}{\partial St}\right)_\nu = \frac{L_2'}{St}. \tag{27c}$$

Falls die Zahl der Elektronen, deren Energie sich in Strahlung umwandelt, bei der Vergrößerung der Bewegungsenergie konstant bleibt, läßt sich hierfür auch schreiben

$$\left(\frac{\partial L'}{\partial St}\right)_\nu = \frac{L'}{\sum h\nu} = \frac{L'}{St}. \tag{27d}$$

Für die gesamte, von 1 qcm der Wand pro Sekunde ausgehende Strahlung erhält man das folgende Resultat, wenn man von den tatsächlich vorhandenen Komplikationen absieht:

Dem schwarzen Spektrum, das nur von der Temperatur der Wand abhängt und durch das Stefan-Boltzmannsche bzw. Plancksche Gesetz gegeben ist, überlagert sich ein weißes Röntgenspektrum, welches von der Bewegungsenergie der Elektronen abhängt und sich mit wachsender Bewegungsenergie nach dem Einsteinschen $h\nu$-Gesetz spektral verschiebt[1]).

Hiermit ist aus der Erfahrung nachgewiesen, daß sich durch die Stöße von Partikeln gegen eine feste Wand ein Zusatzspektrum ausbilden kann und in einem Falle, der sich experimentell untersuchen läßt, auch tatsächlich ausbildet. Es ist demnach die Hypothese der Existenz des Zusatzspektrums u_4' a priori nicht unberechtigt. Wichtiger ist jedoch, daß man nunmehr an Hand des Kathodenstrahlvorganges die Fragen formulieren kann, welche beim vorliegenden Problem über die Mechanik und Elektrodynamik der elastischen Stöße aufzuwerfen sind.

Zunächst ist es die grundlegende Frage, ob auch mit dem Stoß einer neutralen Molekel gegen eine feste Wand ein Strahlungsprozeß verknüpft ist. Es handelt sich hierbei bekanntlich um elastische Stöße, welche im Gegensatz zu den durch die zweite Bohrsche Quantenbedingung regulierten unelastischen Stößen dann entstehen, wenn die für eine Umwandlung verfügbare Bewegungsenergie für einen Quantensprung nicht ausreicht. Die kinetische Theorie der Gase beschäftigt sich nur mit den mechanischen (elastischen) Wirkungen, welche durch die Bewegungsstörungen der Molekeln an der Grenzwand hervorgerufen werden. Wir stellen jetzt die Hypothese auf, daß mit jeder derartigen Bewegungsstörung auch ein elektrodynamischer Prozeß verbunden ist[2]), indem wir uns die folgende speziellere Vorstellung bilden:

Der nach Bohr aus positiv und negativ geladenen Partikeln bestehende Mikrokosmos erleidet bei dem Stoß eine Deformation[3]) in der Weise, daß die Partikeln eine Verschiebung aus der durch die erste Bohrsche Quantenbedingung bestimmten Gleichgewichtslage, in die sie spontan zurückstreben, erfahren, also ihre relative Lage zueinander ändern. Die Größe der Verschiebung bestimmt bei einer gegebenen Substanz[4])

---

[1]) Auf die Frage des Gleichgewichtes zwischen der Elektronenenergie und der schwarzen Strahlung, welches bei der angegebenen Versuchsanordnung gar nicht vorhanden ist, gehen wir nicht ein, ebenso nicht auf die Frage, wo die Strahlung *St* verbleibt.

[2]) Vgl. M. Planck, Schlußkapitel der Theorie der Wärmestrahlung.

[3]) Vgl. hierzu eine Berechnung von L. Boltzmann, wiedergegeben bei O. E. Meyer, l. c. S. 348.

[4]) Bei verschiedenen Substanzen hängt die Größe der Deformation bei gegebener Bewegungsenergie noch von der Elastizität der Substanz ab.

die elektrostatischen (elastischen) Kräfte, die Geschwindigkeit der Verschiebung den (elektrodynamischen) Strahlungsvorgang.

Die zweite Frage lautet, ob auch hier wie bei den Kathodenstrahlen für die Umwandlung von Bewegungsenergie in Strahlungsenergie bei den Stößen das Einsteinsche $h\nu$-Gesetz gültig ist. Die Beantwortung dieser Frage in dem einen oder anderen Sinne ist nicht wesentlich. Hält man es für zulässig, das Einsteinsche Gesetz auf die elastischen Stöße der Molekeln auszudehnen, so gelangt man zu dem speziellen Resultat, daß das Zusatzspektrum weit im Ultrarot liegt und sich mit wachsender Bewegungsenergie spektral verschiebt. Mangels eines anderen Gesetzes über den Energieaustausch zwischen Materie und Strahlung werden wir das $h\nu$-Gesetz im folgenden benutzen.

Schließlich ist noch zu fragen, ob bei einer Vergrößerung der Bewegungsenergie die elastischen und elektrodynamischen Wirkungen im gleichen Tempo wachsen. Es ist dies zwar die einfachste Annahme, aber sie ist ziemlich willkürlich. Immerhin wird man das Folgende sagen dürfen:

Der Vektor $\mathfrak{v}$ des Lorentzschen Zusatzgliedes der Gleichung (13) stellt bei den hier betrachteten Vorgängen die Deformationsgeschwindigkeit der Molekel bei den Stößen dar. Die Emission hängt von $\dot{\mathfrak{v}}^2$ ab. Falls die Bremszeit bei ein und demselben Inzidenzwinkel der Stoßgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist, erscheint die Annahme plausibel[1]).

Auf diese drei Hypothesen über die Vorgänge bei den elastischen Stößen der Molekeln gegen eine Grenzwand können wir uns beschränken. Es bleiben damit zwar eine Reihe wichtiger Erscheinungen, z. B. die Art

---

[1]) Zu der obigen Deutung des Vektors $\mathfrak{v}$ in der Lorentzschen Gleichung (13) sei noch folgendes bemerkt:

In der Gleichung (13) erscheint nur ein Volumeneffekt ($\varrho\,\mathfrak{v}$), während wir hier einen Oberflächeneffekt, entstehend an der Grenzfläche, betrachten. Der Volumeneffekt, der, soweit er uns hier für die elastischen Größen interessiert, die Wirkung der inneren Zusammenstöße der Molekeln untereinander wiedergibt, ist offenbar dann allein maßgebend, wenn keine festen Wände oder anderen festen Körper vorhanden sind, also z. B. in den höheren Schichten der Erdatmosphäre. Dann kann aber, wie l. c. (§ 7a) gezeigt wurde, gar nicht von einer Temperatur gesprochen werden. Zur Herbeiführung eines absolut stabilen Zustandes, wie wir ihn hier betrachten, muß sich vielmehr erfahrungsgemäß ein Gas in allen Fällen in einem Gefäß mit festen Wänden befinden, wodurch automatisch der in der Lorentzschen Gleichung (13) nicht dargestellte Oberflächeneffekt hinzutritt. Je mehr das Gas verdünnt wird, um so mehr tritt der Volumeneffekt gegenüber dem Oberflächeneffekt in den Hintergrund, im Grenzfall kann er völlig vernachlässigt werden. Wir setzen das Gas als genügend verdünnt voraus und sehen von einer Berücksichtigung des Volumeneffektes ab.

und Weise der Strahlungsabsorption und die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Bewegungsenergie L und Strahlung u'_4, ungeklärt. Aber wir haben die Kenntnis dieser Vorgänge für die vorliegende Arbeit nicht nötig und wollen deshalb hierüber keine Hypothesen aufstellen. Man wird dann allerdings den Stoßvorgang etwas anders als sonst üblich darzustellen haben, nämlich in der nachfolgenden Weise[1]):

Eine Molekel stoße mit der Energie $\Delta L'$ senkrecht gegen eine Grenzwand. Dann wandelt sich in der ersten Hälfte des Stoßes diese Energie $\Delta L'$ teils in elastische Energie ε, teils in Strahlungsenergie St um. In dem Moment, in welchem die Molekel zur Ruhe gelangt ist, gilt nach Hypothese (1) und (2)

$$\Delta L' = \Delta L'_1 + \Delta L'_2 = \Delta \varepsilon + \Delta St = \Delta \varepsilon + h\nu. \tag{28}$$

Nimmt man zur Vereinfachung zunächst an, daß sämtliche Molekeln senkrecht gegen die Wand stoßen, so gilt auch für die gesamte während der Zeiteinheit an der Flächeneinheit durch die Bewegungsenergie L' entstehende elastische Energie und Strahlungsenergie

$$L' = L'_1 + L'_2 = \sum \Delta \varepsilon + \sum \Delta St = \varepsilon + St. \tag{28a}$$

Vergrößert man die Bewegungsenergie, so wachsen nach Hypothese (3) die elastische und die elektrodynamische Wirkung im gleichen Tempo, demnach

$$\frac{\varepsilon}{St} = \text{konst bei senkrechter Inzidenz} \tag{28b}$$

und

$$\left(\frac{\partial L'}{\partial \varepsilon}\right)_\nu = \frac{L'}{\varepsilon} = \text{konst bei senkrechter Inzidenz,} \tag{28c}$$

sowie

$$\left(\frac{\partial L'}{\partial St}\right)_\nu = \frac{L'}{\sum h\nu} = \frac{L'}{St} = \text{konst bei senkrechter Inzidenz.} \tag{28d}$$

Die Gleichung (28d) ist mit der Gleichung (27d) völlig identisch. Das heißt: vorausgesetzt, daß die aufgestellten drei Hypothesen zulässig sind, besteht eine Analogie zwischen den durch die Stöße von Kathodenstrahlen und neutralen Molekeln erzeugten Spektren. Spezieller erhält man (zunächst für den Fall, daß sämtliche Stöße der Molekeln senkrecht gegen die Wände erfolgen) das folgende Resultat, wenn man vorläufig den Verbleib der Strahlung St, d. h. den Absorptionsprozeß, außer acht läßt.

[1]) Von etwaigen durch Impulsgrößen entstehenden Komplikationen sehen wir ab, da wir ohne solche auskommen, und beschränken uns auf die Anwendung des ersten Hauptsatzes.

Infolge der elastischen Stöße der Molekeln gegen die Grenzwände erfolgt eine Emission von Strahlungsenergie. Hierdurch überlagert sich dem schwarzen Spektrum, das durch die schwarzen Wände entsteht, analog dem weißen Röntgenspektrum ein weißes Spektrum. Seine spektrale Breite und Intensitätsverteilung hängt [nach Gleichung (28)] von der Geschwindigkeitsverteilung der stoßenden Molekeln ab. Das Spektrum und auch das Intensitätsmaximum verschiebt sich bei konstant gehaltenem Volumen mit wachsender Bewegungsenergie nach kürzeren Wellenlängen entsprechend dem Einsteinschen $h\nu$-Gesetz.

Dieses Resultat bleibt auch ohne weiteres richtig, wenn man die Annahme, daß alle Stöße gegen die Grenzwände senkrecht erfolgen, fallen läßt, und vielmehr, wie üblich, alle möglichen Inzidenzwinkel zuläßt, so daß von einem mittleren Inzidenzwinkel gesprochen werden kann. Es sind dann nur zwei Änderungen vorzunehmen. Da sich jetzt nur ein Teil der Bewegungsenergie L' in elastische und elektrodynamische Energie umwandelt, ist nunmehr unter L' der Wert der Bewegungsenergie zu verstehen, für den die betreffende Umwandlung erfolgt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß sich die Bremszeit mit dem Inzidenzwinkel ändert. Da die Strahlungsemission von der Bremszeit abhängt, die elastische Wirkung dagegen nicht, so muß die Konstante der Gleichungen (28b) bzw. (28d) noch eine Funktion des Inzidenzwinkels sein. Man hat demnach

$$\left(\frac{\partial L'}{\partial St}\right)_v = \frac{L'}{\sum h\nu} = \frac{L'}{St} = \left\{\begin{array}{l}\text{konst bei gleichem mittleren}\\ \text{Inzidenzwinkel}\end{array}\right. \qquad (28e)$$

und kann hierüber noch das Folgende aussagen:

Die Konstante der Gleichung (28e), welche noch von der Elastizität der betrachteten Substanz abhängt[1]), variiert bei einer gegebenen Substanz noch mit dem spezifischen Volumen und der Überhitzung, weil die van der Waalsschen Anziehungskräfte die Wahrscheinlichkeit einer streifenden Inzidenz an der Grenzfläche vergrößern und damit den Mittelwert des Inzidenzwinkels ändern[2]). Der Einfluß der Anziehungskräfte nimmt mit wachsendem Volumen und wachsender Überhitzung ab. Er kann vernachlässigt werden, wenn das Gas hinreichend verdünnt und überhitzt ist. Dann ist der mittlere Inzidenzwinkel in allen Fällen der gleiche.

---

[1]) Vgl. hierzu die Habersche Beziehung zwischen Atomradius und Elastizität. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1129—1130, 1911.

[2]) Vgl. hierzu die Horstmannschen Anschauungen, wiedergegeben bei O. E. Meyer, l. c. S. 114.

Bezüglich der Größenordnung der Konstanten der Gleichung (28e) läßt sich aus einer von A. Garbasso für einen speziellen Fall durchgeführten Berechnung entnehmen[1]), daß es eine sehr große Zahl ist. Das heißt: es wird der weitaus größte Teil der Bewegungsenergie für den elastischen Prozeß, ein sehr kleiner Teil für den elektrodynamischen Prozeß verbraucht. Da die Werte der Bewegungsenergie der Molekeln sich — wenigstens angenähert — um den Wert $\frac{3}{2}kT$ gruppieren, so ergibt sich hieraus, daß das weiße Spektrum bei allen praktisch in Betracht kommenden Temperaturen weit im Ultrarot liegt[2]).

Die in den obigen Gleichungen (28) erscheinenden Zustandsgrößen L', ε und St stellen definitionsgemäß die Bewegungsenergie dar, welche sich insgesamt im Laufe einer Sekunde durch Stöße an der Flächeneinheit der Grenzwand in elastische Energie und Strahlungsenergie umwandelt[3]). Um zu Gleichgewichtszuständen zu gelangen, ist zu beachten, daß sich bei solchen die gleiche Menge elastischer Energie und Strahlungsenergie in der gleichen Zeit in Bewegungsenergie zurückverwandelt. Es entsteht die Frage, in welcher Weise diese Rückverwandlung erfolgt und welche Form alsdann die obigen Gleichungen (28) annehmen.

Der Mechanismus des elastischen Vorganges bereitet dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Man wird ohne weiteres annehmen dürfen, daß jede elementare Deformation, welche sich in der ersten Hälfte des Stoßes ausbildet, in der zweiten Hälfte des Stoßes spontan zurückgeht, indem die Partikeln des Mikrokosmos in die durch die erste Bohrsche Quantenbedingung bestimmte Gleichgewichtslage zurückkehren. Hierbei findet dann die Rückverwandlung der elastischen Energie in Bewegungsenergie statt. Es läßt sich zeigen, daß man von der Größe L' der Gleichungen (28) zu den üblichen Gleichgewichtsgrößen L und p übergehen darf.

Man betrachte zu diesem Zwecke das Gas als zyklisches System im Helmholtzschen Sinne. Dann kann bei einem verdünnten Gas bei konstantem Volumen die räumliche Verteilung der Molekeln in dem Untersuchungsgefäß wenigstens sehr angenähert als unabhängig von der

---

[1]) Theor. Spektroskopie, Leipzig 1906, S. 208—210.

[2]) Es ist $h\nu \ll \frac{3}{2}kT = 2 \cdot 10^{-16}\, T$. Bezüglich der Bezeichnung „weißes pektrum" für ein im Ultrarot liegendes Spektrum sei auf A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, I. Aufl., S. 34, hingewiesen.

[3]) Sie haben die gleiche Dimension wie die Größe πK der Gleichung (2), nämlich $\left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}\right]$. Dies ist offenbar nötig, da sich das schwarze Spektrum und das weiße Spektrum überlagern.

Bewegungsenergie angenommen werden. Es befindet sich demnach in allen Fällen im Mittel die gleiche Zahl Molekeln im deformierten Zustand an der Flächeneinheit der Grenzwand. Der Einfluß der Bewegungsenergie macht sich nur dadurch geltend, daß mit wachsender Bewegungsenergie ein stärkerer äußerer Druck p erforderlich ist, um die durch die Deformation entstehenden elastischen Kräfte der Molekeln zu kompensieren. Da der Druck unabhängig von der Zeit ist, macht es keinen Unterschied, ob man die Bewegungsenergie L' der pro Sekunde gegen die Grenzfläche stoßenden Molekeln oder die Energie einer anderen Zahl ins Auge faßt. Es gilt offenbar ebenso die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial L'}\right)_v = \frac{p}{L'}, \tag{29}$$

wie nach Gleichung (22)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial L}\right)_v = \frac{p}{L}, \tag{29a}$$

so daß in den Gleichungen (28) die Größe L' sowohl durch den üblichen Ausdruck L als auch durch den Druck p ersetzt werden darf.

Im Gegensatz zu dem leicht verständlichen elastischen Vorgang bleibt der Mechanismus der Rückverwandlung der emittierten Strahlungsenergie in Bewegungsenergie dunkel. Es ist a priori möglich, daß die Absorption bereits während des Rückganges der intramolekularen Deformation erfolgt, aber es ist auch möglich, daß sich der Vorgang ganz anders abspielt[1]). Immerhin wird man das Folgende sagen dürfen:

Betrachtet man wiederum das Gas bei konstantem Volumen als zyklisches System, so tritt mit wachsender Bewegungsenergie elektrodynamisch die Änderung ein, daß jedes emittierte Quantum $h\nu$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Dasselbe gilt auch für das gesamte weiße Spektrum. Die Verteilung der Energie innerhalb dieses Spektrums bleibt dabei die gleiche, weil für die Bewegungen der Molekeln stets das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gilt. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß der Absorptionsprozeß lediglich durch die spektrale Verschiebung der emittierten Quanten eine Änderung erfährt. Dann ist aber auch die in jedem Moment im Gefäß vorhandene ausgestrahlte Energie, d. h. die Größe u_4', nur abhängig von der in jedem

[1]) Soweit dem Verfasser bekannt ist, liegen über elastische Stöße keine theoretischen Arbeiten vor, es sind bisher nur die Vorgänge bei unelastischen Stößen experimentell untersucht und theoretisch behandelt. Es sind jedoch elastische Zusammenstöße zwischen neutralen Molekeln und Elektronen von Franck und anderen experimentell festgestellt.

Moment vorhandenen Zahl deformierter Molekeln [1]). Bei einem zyklischen System, wo diese Zahl konstant bleibt, ist demnach die relative Vergrößerung der Gleichgewichtsgröße u_4' gleich der durch die spektrale Verschiebung entstehenden relativen Vergrößerung der Strahlung, d. h. es ist

$$\left(\frac{\partial u_4'}{\partial St}\right)_v = \frac{u_4'}{St}, \tag{29b}$$

so daß auch ein Übergang von der Strahlung St zu der Größe u_4' zulässig ist. Indem man nunmehr die Gleichungen (29) mit der Gleichung (28e) verbindet, erhält man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial u_4'}\right)_v = \frac{p}{u_4'} \tag{30}$$

und

$$\left(\frac{\partial L}{\partial u_4'}\right)_v = \frac{L}{u_4'}, \tag{30a}$$

womit die Zusammenhänge zwischen der Bewegungsenergie und den infolge der Stöße gegen die Grenzfläche im Gleichgewichtszustande eintretenden mechanischen und elektrodynamischen Wirkungen dargestellt sind. Die Gleichungen (30) gelten jedoch ausdrücklich nur für ein hinreichend verdünntes Gas, da gemäß der Gleichung (29a) ein solches vorausgesetzt und außerdem von einer Berücksichtigung der inneren Zusammenstöße der Molekeln untereinander abgesehen wurde.

§ 7. Strahlungsenergie und Temperatur. Mit den Gleichungen (30) und (30a) hat man die nach den § 1, 2 und 4 erforderlichen Unterlagen gewonnen, um in Verbindung mit den Erfahrungsgleichungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}$$

und

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v = \frac{L}{T}$$

---

[1]) Die Größen St und u_4' unterscheiden sich durch einen unbekannten Faktor von der Dimension einer Geschwindigkeit. Beim schwarzen Spektrum ist nach den Gleichungen (2) und (7) analog

$$\left(\frac{\partial \pi K}{\partial u_0}\right)_v = \frac{\pi K}{u_0} = \frac{c}{4} = \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right],$$

hier ist der betreffende Faktor also bekannt.

den Zusammenhang zwischen dem individuellen Temperaturspektrum u_4' und der Temperatur zu ermitteln. Man erhält sofort

$$\left(\frac{\partial u_4'}{\partial T}\right)_v = \frac{u_4'}{T} \tag{31}$$

und durch Integration

$$u_4' = \varphi(v) \cdot T, \tag{32}$$

gültig für ein hinreichend verdünntes Gas. Für die gesamte räumliche Strahlungsenergie, soweit sie durch die schwarzen Wände und die translatorischen Bewegungen der Molekeln entsteht, hat man demnach für ein solches Gas

$$u = u_0 + u_4' = a T^4 + \varphi(v) \cdot T. \tag{33}$$

Das Zusatzglied, welches dem Zusatzglied $\frac{1}{c}(\varrho \mathfrak{v})$ der Lorentzschen Gleichung (13)

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} + \frac{1}{c}(\varrho \mathfrak{v})$$

seine Entstehung verdankt, ist der absoluten Temperatur proportional und erinnert damit an das Rayleighsche Strahlungsgesetz. Nimmt man entsprechend der bereits in § 5 diskutierten Hypothese an, daß das schwarze und das weiße Spektrum voneinander unabhängig sind, so ist das Stefan-Boltzmannsche Gesetz in bekannter Weise aus der Entropiebeziehung (26)

$$\delta S_0 = \frac{\delta(v u_0) + \pi_0 \delta v}{T} = 0$$

abzuleiten, wozu die sich aus der Maxwellschen Theorie ergebende Gleichung

$$\pi_0 = \frac{u_0}{3}$$

genügt, und das (modifizierte) Rayleighsche Gesetz (32) ist (als Erweiterung der Planckschen Strahlungstheorie für den Fall, daß sich die Resonatoren translatorisch bewegen) aus der Entropiebeziehung (26a) zu erhalten, nämlich

$$\delta S_{el}' = \frac{\delta(L + \Phi + E_0 + v u_4') + (p_1 + \pi_4')\delta v}{T} = 0. \tag{26b}$$

Bevor man sich hiermit näher beschäftigt, dürfte es wünschenswert sein zu untersuchen, ob die Gleichung (32) auch für den Fall eines beliebigen, nicht stark verdünnten Gases bei Berücksichtigung der inneren Zusammenstöße der Molekeln untereinander gültig bleibt, und welche analytische

Form die Funktion φ der Gleichung (32) besitzt. Diese Probleme müssen jedoch für eine spätere Arbeit zurückgestellt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß in der vorstehenden Entropiegleichung (26b) die Größen u_1', u_3', π_1' und π_3' nicht mehr enthalten sind[1]). Es ist anzunehmen, daß wenigstens die Größe u_1' die schwarze, von den Wänden ausgehende Strahlung modifiziert. Demnach dürfte die einfache Beziehung (26) durch eine etwas kompliziertere Beziehung, welche die betreffende Größe enthält, zu ersetzen sein.

§ 8. Diskussion der Resultate. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Anschauungen unterscheiden sich von der üblichen klassischen und quantentheoretischen kinetischen Theorie dadurch, daß eine Berücksichtigung der Strahlungsenergie erfolgt. Da bereits früher[2]) gezeigt wurde, daß sich die Temperatur einer beliebigen Substanz eindeutig nur durch die Strahlungsenergie, dagegen nicht durch eine mechanische Energiegröße, also etwa die Bewegungsenergie, definieren läßt, erscheint diese Berücksichtigung der Strahlungsenergie bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Temperatur und anderen Zustandsgrößen nicht nur zulässig, sondern sogar notwendig[3]). Ob man sich im übrigen auf den Boden der klassischen Theorie oder der Quantentheorie stellt, ändert an dieser Notwendigkeit nichts.

Die durch die Berücksichtigung der Strahlungsenergie entstehende elektromagnetische Theorie hat jedoch bezüglich der klassischen und quantentheoretischen Anschauungen eine wichtige Konsequenz: es ist möglich, bestimmte Erfahrungstatsachen, deren Deutung bisher nur quantentheoretisch gelungen ist, nunmehr auch klassisch zu erklären[4]), z. B. die Abnahme der spezifischen Wärme fester Körper mit sinkender Temperatur. Verbleibt man der Einfachheit halber bei der ursprünglichen Einsteinschen Theorie, so erhält man selbst für den Fall, daß die Atome Strahlungsenergie ihrer Eigenfrequenz in beliebig kleinen Mengen absorbieren und emittieren sollten,

$$U = 3N \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{34}$$

---

[1]) Die Größen u_2' und u_5' fallen bei den elastischen Größen aus.

[2]) l. c. § 4.

[3]) Es liegen bereits eine Reihe neuerer Arbeiten vor, welche sich mit dem gleichen Gedankengang, aber anderen Problemen beschäftigen. Vgl. z. B. W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923; Adolf Smekal, ebenda **37**, 319, 1926.

[4]) Vgl. l. c. S. 617.

wie bei der Gleichung (8a) gezeigt wurde. Man kann demnach bei Erscheinungen, bei denen es sich nicht zweifellos um Quantensprünge handelt, a priori auch mit der Möglichkeit einer stetigen Absorption und Emission rechnen.

Wir kehren jetzt zu den Gasen zurück und betrachten zunächst diejenige Zustandsgröße, welche der Energie U der festen Körper in der Gleichung (34) entspricht. Es ist dies die intramolekulare, nicht translatorische Energie $U - L$, die wir nach dem Vorbild von O. E. Meyer kurz „Atomenergie" nennen wollen. Es wurde festgestellt, daß sie anderen Gesetzen gehorcht als die Bewegungsenergie L. Und zwar besteht der wesentliche Unterschied darin, daß sie sich nicht, wie diese, bei den Stößen gegen die Grenzfläche in elastische Energie umwandeln kann, d. h. kein Zusatzglied zum hydrostatischen Druck liefert. Es ist möglich, daß die auf den freien Weglängen absorbierte Strahlungsenergie bei den (inneren und äußeren) Stößen der Molekeln stetig wieder ausgestrahlt wird, wie es früher einmal von H. A. Lorentz angenommen wurde[1]). Möglich ist auch, daß die Stöße ganz einflußlos auf die Schwingungen sind, oder daß die Emission dabei nur quantenhaft erfolgen kann. Wie dem aber auch sei, jedenfalls muß sich der Gleichgewichtszustand der Atomenergie in der Hauptsache oder ausschließlich ebenso wie bei den festen Körpern durch Wechselwirkung mit der schwarzen Strahlung herstellen. Die einfachste Annahme ist, wenn man gemäß der Einsteinschen Gleichung (34) die Gleichung

$$U - L = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \text{konst} \qquad (34a)$$

ansetzt[2]). Die hinzugefügte Konstante soll zum Ausdruck bringen, daß die Atome gemäß der ersten Bohrschen Quantenbedingung noch eine intramolekulare Rotationsenergie besitzen. Auch bei dieser Gleichung (34a) ist es möglich, eine stetige Emission und Absorption anzunehmen.

Wenn im vorstehenden auf die Möglichkeit einer stetigen Emission und Absorption Wert gelegt wird, ohne daß dafür oder dagegen Stellung genommen werden soll, so geschieht dies, weil diese Frage bei verschiedenen in Betracht kommenden Problemen eine Rolle spielen kann. Es sei gestattet, hierauf kurz einzugehen.

---

[1]) Theory of electrons, S. 141.

[2]) Vgl. hierzu K. Jellineck, Phys. Chem. der Gasreaktionen, Leipzig 1913, S. 649.

Die erste Frage betrifft den Gültigkeitsbereich der Randbedingung (2). Geht man zu sehr tiefen Temperaturen über und benutzt ein sehr kleines Untersuchungsgefäß (Volumen V), so nimmt die vorhandene schwarze Strahlung

$$V u_0 = V . a T^4 = V . 7 . 10^{-15} T^4 \text{ Erg}$$

sehr kleine Werte an. Der betreffende Betrag muß sich, damit sich ein kontinuierliches Spektrum herstellt, auf praktisch unendlich viele Frequenzen verteilen lassen, und es müssen von jeder Frequenz so viele Strahlen vorhanden sein, daß die Gesetze der großen Zahlen gelten, so daß sich eine stetige spektrale Energieverteilungskurve gemäß dem Planckschen Gesetz ausbilden kann. Es wird von der (hier nicht zu untersuchenden) Frage abhängen, ob die schwarzen Wände des Gefäßes stetig oder quantenhaft emittieren, bis zu welcher niedrigsten Temperatur die Gültigkeit des Planckschen Gesetzes, das auch der Gleichung (34a) zugrunde liegt, angenommen werden darf. Die Frage, ob die Gasmolekeln selbst stetig oder quantenhaft absorbieren, wird dann außerdem noch auf die untere Gültigkeitsgrenze der Gleichung (34a) von Einfluß sein.

Was ferner die Emission der Gasmolekeln anbetrifft, so wird man aus dem zweiten Hauptsatz folgern dürfen, daß sie — stetig oder quantenhaft — in der gleichen Weise zu erfolgen hat wie bei einem schwarzen Körper. Denn sonst würde, wenn man sich nach Herstellung des absolut stabilen Zustandes die schwarzen Wände durch absolut spiegelnde ersetzt denkt, noch von selbst eine Änderung in der Verteilung der Strahlungsenergie, also eine Entropievermehrung, eintreten. Und man könnte, indem man abwechselnd schwarze und spiegelnde Wände anbringt, die Entropie ab- und zunehmen lassen. Dies ist mit dem zweiten Hauptsatz nicht verträglich, da bei unveränderter Gesamtenergie und unverändertem Volumen der einmal vorhandene absolut stabile Zustand bestehen bleiben muß.

Wie man sieht, kommen durch die Berücksichtigung der Strahlungsenergie verschiedene neue Gesichtspunkte zur Diskussion, die vielleicht auch für die Lösung anderer Probleme Interesse haben.

Wir wenden uns nun der Bewegungsenergie L zu, welche im Gegensatz zu der Atomenergie $U - L$ nicht mit dem schwarzen Spektrum, sondern mit dem weißen Spektrum u_4' im Gleichgewicht steht, und stellen zusammen, was sich aus den Erfahrungstatsachen entnehmen ließ.

Da die Bewegungsenergie eine stetig veränderliche Größe ist, so mußte auch für den Bruchteil, der sich bei den Stößen in Strahlungs-

energie umwandelt, dasselbe angenommen werden. Es können demnach im Sinne der klassischen Theorie beliebig kleine Mengen Energie ausgestrahlt werden. Wenn hierbei von dem Einsteinschen Gesetz

$$\Delta L_2' = h\nu$$

Gebrauch gemacht wurde, so bedeutete dies zunächst nur, daß dadurch die Frequenz der Strahlung bestimmt sein soll. Auf Grund der auf anderen Gebieten gemachten Erfahrungen liegt es nahe anzunehmen, daß es sich dabei um Einsteinsche Lichtquanten handelt. Da der Absorptionsprozeß nicht untersucht wurde, bleibt diese Frage offen.

Die zweite Bohrsche Quantenbedingung, welche man als einen speziellen Fall des Einsteinschen $h\nu$-Gesetzes bezeichnen kann, kam für die elastischen Stöße der Molekeln nicht in Betracht.

Das intramolekulare Gleichgewicht des Mikrokosmos, welches sich nach einer Deformation spontan wiederherstellen muß, wurde auf die Gültigkeit der ersten Bohrschen Quantenbedingung zurückgeführt.

Zum Schluß sei noch auf einen bemerkenswerten Unterschied zwischen den entwickelten Anschauungen und denen der kinetischen Theorie hingewiesen. Es ergab sich, daß die Bewegungsenergie und die Atomenergie nicht in Wechselwirkung stehen, daß vielmehr, wie schon oben gesagt wurde, die erste mit dem weißen Spektrum, die zweite mit dem schwarzen Spektrum im Gleichgewicht sein muß. Eine starke Stütze für dieses Ergebnis bilden die bei der Wärmeleitung gemachten Erfahrungen, welche Forscher wie Boltzmann, Stefan und O. E. Meyer zu der Annahme gezwungen haben, daß die Bewegungsenergie rascher von Stelle zu Stelle übertragen wird als die Atomenergie [1]). Das ist in gewissem Sinne tatsächlich möglich. Fliegen Molekeln von einer heißen Wand T zu einer kälteren Wand T', so überträgt eine jede durch Leitung im Mittel die Differenz der Bewegungsenergie

$$\tfrac{3}{2} K (T - T')$$

von der ersten zur zweiten Wand. Ob sie gleichzeitig durch Ausstrahlung einen dieser Temperaturdifferenz entsprechenden Teil ihrer Atomenergie abgibt, wird von der an den betreffenden beiden Orten befindlichen Strahlungsenergie abhängen [2]). Offenbar werden analoge Verhältnisse

[1]) Vgl. O. E. Meyer, l. c. S. 285—287.

[2]) Hierbei ist vorausgesetzt, daß die einfachen Einsteinschen Annahmen der Gleichungen (34) und (34a) ausreichen. Anderenfalls sind die Betrachtungen durch kompliziertere zu ersetzen.

auch immer dann vorhanden sein, wenn in einem Gas nicht die Strahlungsenergie des absolut stabilen Zustandes

$$u = u_0 + u' = a\,T^4 + \varphi\,(v)\,T,$$

sondern ein Überschuß von Strahlung vorhanden ist, wie es z. B. in den höheren Schichten der Atmosphäre speziell bei intensiver Sonnenstrahlung oder auch in geringem Maße in einem Untersuchungsgefäß mit durchsichtigen Wänden der Fall ist. Dann hat die Bewegungsenergie an jedem Punkte einen bestimmten Wert, der sich durch ein auf Strahlung nicht reagierendes Thermometer messen läßt [1]), die Atomenergie ist dagegen nicht bestimmbar. Dies gilt in dieser Form selbstredend nur für gasförmige Zustände.

[1]) Vgl. l. c. S. 614.

Über die Dämpfung von kleinen Hertzschen Vibratoren.

Von W. Arkadiew und A. Leontiewa in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1926.)

Die Beobachtung der Interferenz von Hertzschen Wellen bei sehr großen Gangunterschieden zeigt, daß zugleich mit den stark gedämpften Grundschwingungen in einem Hertzschen Vibrator außerdem noch extrem schwach gedämpfte Oberschwingungen existieren.

§ 1. Einleitung. Die stark ausgeprägten Interferenzkurven der ultra-Hertzschen Wellen[1]) und die allzu große Energie der kurzen (zentimeterlangen) Hertzschen Wellen[2]) machen glauben, daß die schnellen Hertzschen Schwingungen von sehr schwach gedämpften oder gar von ungedämpften Schwingungen begleitet sind; letztere Annahme ist unter der Voraussetzung gültig, daß der elektrische Funke mit stark gedämpften Wellen gleichzeitig die ungedämpften Schwingungen, wie etwa der singende Bogen, erzeugen kann.

Aus den letzten Beobachtungen eines von uns[2]) und aus den Berechnungen geht hervor, daß der aktive Teil des elektrischen Funkens in unseren Apparaten $3 \cdot 10^{-7}$ Sekunden dauert und daß der Funke während dieser Zeit die elektrischen Schwingungen beständig erzeugt. Wenn die Schwingungen ungedämpft sind, so kann man ein bestimmtes mittleres fiktives Dekrement der Dämpfung, welches durch das Aufhören der Ausstrahlung in der Zeit von $3 \cdot 10^{-7}$ Sekunden nach dem Beginn bedingt wird, auf eine Weise berechnen, die derjenigen analog ist, mit welcher Lorentz die fiktive Dämpfung eines Molekularvibrators erhielt. Falls ein Molekül mit einem anderen nach der Zeit τ zusammenstößt, so ergibt die Theorie von Lorentz bei geringer Dämpfung die Formel

$$\gamma = \frac{2\pi\lambda}{c\tau}.$$

Angenommen, daß $\lambda = 1{,}5$ cm und daß $\tau = 3 \cdot 10^{-7}$ Sekunden ist, so finden wir für γ den Wert etwa 10^{-3}.

---

[1]) A. Glagolewa-Arkadiewa, Abhandlungen des Elektrotechn. Prüfungsinstitutes Nr. 2, 1924. ZS. f. Physik **24**, 153, 1924.

[2]) W. Arkadiew, Abhandlungen des Elektrotechn. Prüfungsinstitutes Nr. 6, S. 130. Moskau 1925.

Wenn die Schwingungen des Vibrators $3 \cdot 10^{-7}$ Sekunden dauern, so müssen wir die Interferenz der Hertzschen Strahlen bei sehr großem Gangunterschied beobachten; seine oberste Grenze wird den Wert

$$x = 3 \cdot 10^{-7} \times 3 \cdot 10^{10}\,\text{cm} = 90\,\text{m}$$

erreichen.

§ 2. Experimentelles. Die unten beschriebenen Versuche ergaben für γ einen Wert von der Größenordnung 0,001; die Interferenz wurde tatsächlich bei einem sehr großen Gangunterschied beobachtet; er erreichte viele Meter, soweit es der Versuchsraum und die Wellenenergie erlaubten.

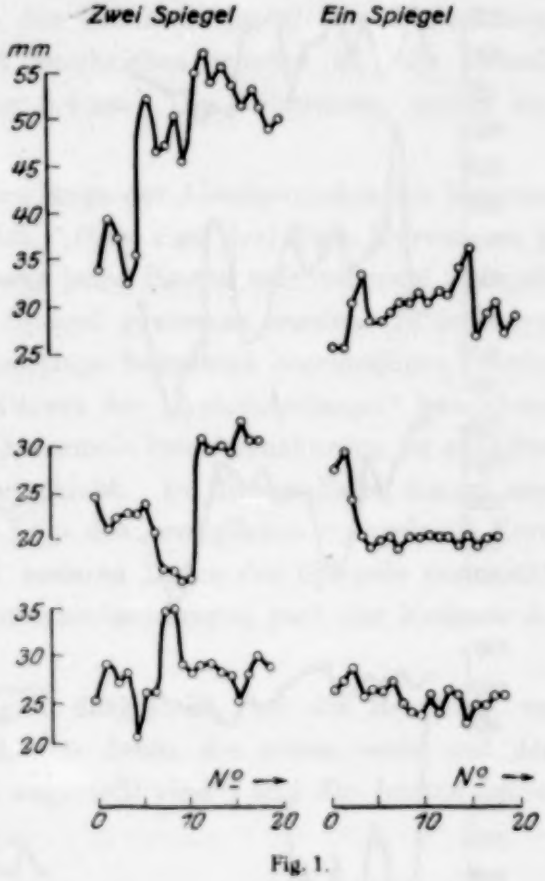


Fig. 1.

Es ist jedoch klar, daß wir infolge der Inkonstanz des Funkens, seiner verwickelten Entstehungsbedingungen, der Erhitzung und Bewegung des Petroleums und der Verbrennung des Vibrators selbst keine Wellen von immer gleichbleibender Länge erwarten können, und eben deshalb können wir keine richtigen und stabilen Interferenzkurven bei großen Gangunterschieden erhalten. Ja noch weniger als das; wir können beim Beobachten solcher Kurven sogar bloß einige schwankende Ausschläge des Galvanometers erhalten, die durch die sich so oder so summierenden Wellen bedingt sind und die das Thermoelement mit diesem oder jenem Phasenunterschied erreichen.

Deshalb kann sich die Beobachtung der Interferenz hier bloß auf die Beobachtung der Konstanz der Ausschläge des Galvanometers beschränken: einmal, wenn zwei Strahlen des Interferometers auf den sekundären Hertzschen Spiegel fallen, das andere Mal, wenn nur ein Strahl zu diesem Spiegel gelangt.

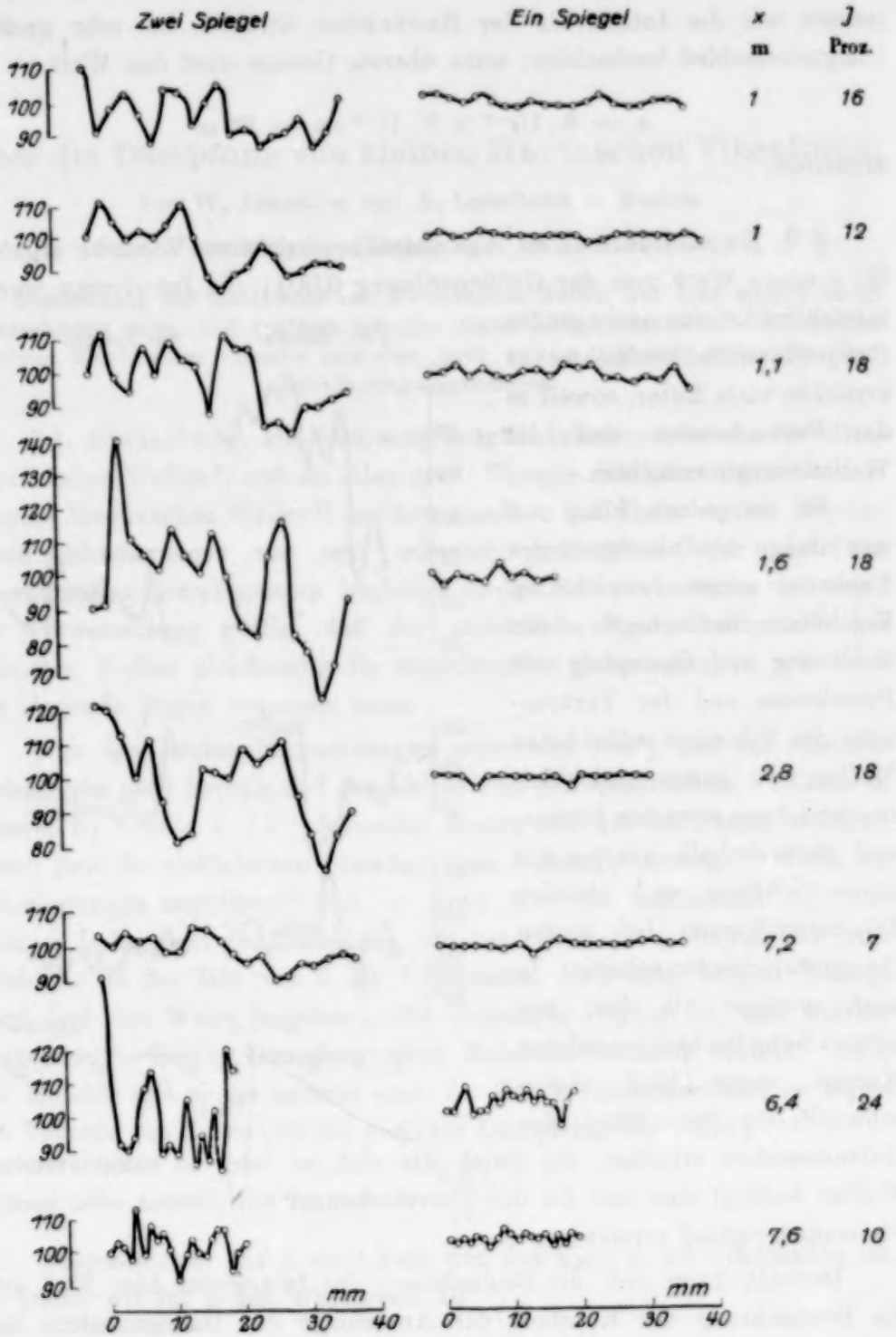

Zwei Spiegel
Ein Spiegel
x m
J Proz.
1 16
1 12
1,1 18
1,6 18
2,8 18
7,2 7
6,4 24
7,6 10
mm
0 10 20 30 40

Fig. 2.

Die Beobachtungen dieser Art können mit einem Boltzmannschen Interferometer vorgenommen werden, wenn seine Spiegel unbeweglich bleiben.

Der näher stehende Spiegel wurde in einem Abstande von 50 cm vom primären und vom sekundären Spiegel aufgestellt; zwecks Gleichheit der Strahlenenergie wurde er entsprechend schmaler genommen (von 5×40 bis 2×40 cm); der weiter entfernte wurde 40×40 cm groß gewählt; er wurde in einem Abstande von bis zu 400 cm aufgestellt. Bei diesen Versuchen sowie auch bei den folgenden hatten der Vibrator und das Thermoelement, die Spiegel und der Induktor die gleiche Einrichtung, wie sie schon in den Annalen[1]) beschrieben worden ist; die Grundwellenlänge des Vibrators betrug 5,4 cm. Die Vibratoren waren aus Messing oder Aluminium.

Die Resultate zeigt Fig. 1, wo längs der Abszissenachse die Nummer der Beobachtungen aufgetragen ist. Hier sind drei Paar Kurven zu je 20 Ablesungen gegeben; eine Kurve jedes Paares war mit zwei Spiegeln und die andere Kurve mit einem Spiegel gewonnen worden. In letzterem Falle waren die Galvanometerausschläge bedeutend regelmäßiger. Außer diesen Kurven, die man als die Kurven der „Autointerferenz" bezeichnen kann, könnte man versuchen, noch normale Interferenzkurven zu erhalten, indem man den einen Spiegel verschiebt. In diesem Falle nimmt man die Energie bei einer bestimmten Lage des beweglichen Spiegels als Norm an, mit der man die Energie bei anderen Lagen des Spiegels vergleicht. Dabei macht man fünf Galvanometerbeobachtungen nach der Methode der abwechselnden Ablesungen.

Solche Kurven sind in Fig. 2 dargestellt, wo die Resultate von acht Versuchen eingetragen sind, von denen die ersten sechs mit dem Interferometer nach Michelson angestellt sind[2]) und die letzten beiden mit demjenigen nach Boltzmann.

x cm	J Proz.	x cm	J Proz.
100	18	400	18
100	16	640	24
110	12	720	7
160	18	740	9
280	18	760	10

[1]) Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914.
[2]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914.

Längs der Achse der Abszisse sind hier die Verschiebungen des Interferometers aufgetragen. Unter allen vorgenommenen Versuchen, deren Anzahl 20 Paar erreicht, war nicht einer, der kein positives Resultat ergab: immer zeigte die Interferenzkurve bei zwei Spiegeln mehr Auszackungen als bei einem Spiegel.

Wenn wir mit M die Ordinaten des Maximums der erhaltenen Kurve, und mit m die des Minimums bezeichnen, so kann man die Auszackung der Kurve durch eine Größe bestimmen:

$$J = 2\,\frac{\sum M - \sum m}{\sum M + \sum m}.$$

Diese Werte, sowie auch der Gangunterschied x, die denselben Kurven entsprechen, sind in Fig. 2 und in der vorstehenden Tabelle dargestellt.

Der annähernde Wert der Wellenlänge λ beträgt in allen Fällen 1,3 bis 1,5 cm. Fig. 1 und 2 überzeugen uns, daß der Hertzsche Vibrator außerordentlich wenig gedämpfte Wellen zu geben imstande ist. Es ist natürlich, daß er diese Fähigkeit bei einem anderen Regime des Funkens nicht aufweisen wird; und um dies festzustellen, wurde ein Versuch mit anderer Energiespeisung gemacht: die Drähte des Induktoriums wurden zum mittleren Teil des Vibrators selbst geführt, ohne Vermittlung von zuleitenden Funken. Dabei zeigte sich die Interferenzfähigkeit der Wellen schwächer (Fig. 3). Endlich, zum Beweis, daß die Auszackung der Kurven tatsächlich durch sehr schwach gedämpfte oder ungedämpfte Schwingungen des Vibrators bedingt war, wurde am Vibrator ein kleiner Kondensator mit den möglichst kurzen Drähten angeschlossen, welcher sich mit einer 2 m langen Welle entlädt und jedesmal nach $\tau = 100/3 \cdot 10^{10}$ Sekunden ein Verlöschen des Funkens hervorrufen und eben damit die stetige Erzeugung der Wellen unterbrechen mußte. Und tatsächlich vernichtete die Einschaltung des Kondensators die Auzzackung[1]) (Fig. 4). Kleine Wellenlängen von 1,5 und 0,6 cm, die aus Interferenzkurven bei großem Gangunterschied bestimmt werden können, zeigen, daß wir es mit Obertönen des Vibrators zu tun haben.

Infolge der spontanen Veränderung der Wellenlänge sind die Interferenzkurven bei großen Gangunterschieden im Grunde genommen dieselben Autointerferenzkurven, wie auch die Kurven bei den unbeweglichen Spiegeln. Die Wellenlänge des Obertones $\lambda_1 = 1{,}4$ cm bestimmt man eigentlich nicht aus diesen Kurven, sondern aus dem äußersten Teil der

[1]) Nach der Formel von Lorentz erhält man $\gamma = 0{,}1$.

gewöhnlichen Interferenzkurve, wo die Interferenz der Grundwelle verschwindet und wo die hier stabilen Maxima und Minima der Obertöne hervortreten. Dies geschieht zwischen $x =$ etwa 50 cm und etwa 1 m. Die Interferenzkurven in Fig. 2 und 3 haben eigentlich nur die Bedeutung, daß sie in bezug auf die Wellenlänge λ_1 den letzten Kurven bei $0{,}5\text{ m} < x < 1\text{ m}$ nicht widersprechen. Der beste Beweis für die von

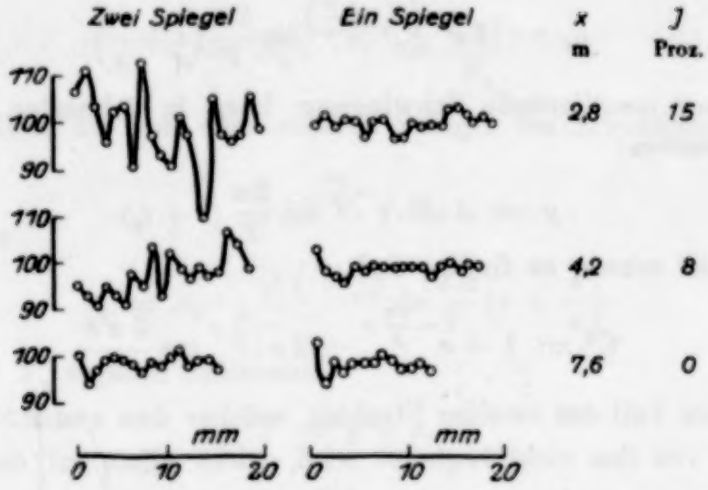


Fig. 3.

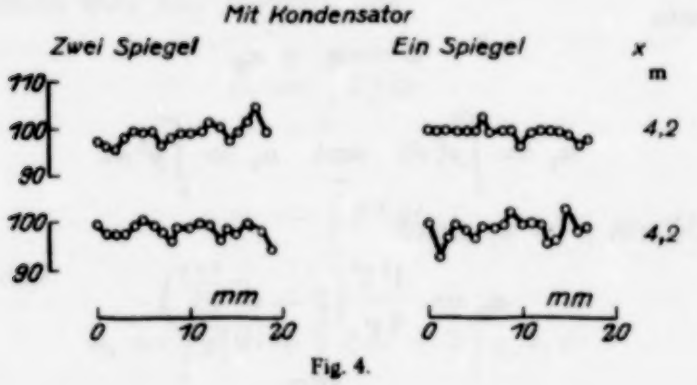


Fig. 4.

uns gefundene außerordentlich kleine Dämpfung der Obertöne γ_1 ist der Versuch mit dem Kondensator, der die Auszackung auch in den Autointerferenzkurven aufheben muß.

§ 3. Theoretisches. Man kann das logarithmische Dekrement der Dämpfung folgendermaßen berechnen. Wie schon oben gesagt war, muß der näher liegende Spiegel von solchen Dimensionen gewählt werden, daß die von ihm zurückgestrahlte Energie derjenigen Energie, die vom ferner

liegenden Spiegel zurückgestrahlt wird, gleich ist. Wir setzen für die Schwingung im sekundären Spiegel

$$y_1 = A e^{-\frac{\gamma t}{T}} \sin \frac{2\pi}{T} t. \tag{1}$$

Wenn wir mit x den Gangunterschied von zwei Strahlen bezeichnen, so finden wir für den zweiten Strahl

$$y_2 = A e^{-\frac{\gamma}{T}\left(t+\frac{x}{v}\right)} \sin \frac{2\pi}{T}\left(t+\frac{x}{v}\right). \tag{2}$$

Die hieraus resultierende Schwingung kann in folgender Form[1]) dargestellt werden:

$$y = A \,.\, C \,.\, e^{-\frac{\gamma t}{T}} \sin \frac{2\pi}{T}(t + t_0). \tag{3}$$

Es ist nicht schwer zu finden, daß

$$C^2 = 1 + e^{-\frac{2x}{\lambda}\gamma} + 2 e^{-\frac{x}{\lambda}\gamma} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}. \tag{4}$$

Der vordere Teil des zweiten Strahles, welcher dem ersten Strahl vorangeht, und von ihm nicht begleitet wird, wirkt allein auf den Resonator während der Zeit von 0 bis $\frac{x}{v}$. Das Thermoelment zeigte das Quadrat der Amplitude; deshalb wird der Wärmeeffekt im zweiten Spiegel proportional sein

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2,$$

wo

$$\alpha_1 = \int_0^{x/v} y_1^2 \, dt \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \int_0^{\infty} y^2 \, dt.$$

Bei kleinem γ ist α_1 gleich

$$\alpha_1 = \frac{A^2 T}{4\gamma}\left(1 - e^{-\frac{2\gamma x}{\lambda}}\right),$$

aber

$$\alpha_2 = \frac{A^2 T}{4\gamma} C^2.$$

Daher finden wir, wenn wir (4) in Betracht ziehen, daß

$$\alpha = \frac{A^2 T}{2\gamma}\left(1 + e^{-\frac{\gamma x}{\lambda}} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}\right). \tag{5}$$

Dies ist die bekannte Formel für die Interferenzkurve von zwei Strahlen einer Welle, aus deren Maxima und Minima λ und γ bestimmt werden.

[1]) I. Klemenčič und P. Czermak, Wied. Ann. **50**, 174, 1893.

Gehen wir jetzt an die Lösung einer analogen Aufgabe für Strahlen, welche aus zwei Wellen λ und λ_1 bestehen, mit einer Amplitude A und A_1, den Perioden T und T_1 und der Dämpfung γ und γ_1; dabei ist γ_1 viel kleiner als γ, und λ_1 kleiner als λ. Wir haben hier für Wellen, die von einem Spiegel ausgehen,

$$Y_1 = y_1 + z_1,$$

wo

$$z_1 = A_1 e^{-\frac{\gamma_1}{T_1} t} \sin \frac{2\pi t}{T_1},$$

und für Wellen, die von dem anderen Spiegel des Interferometers ausgehen,

$$Y_2 = y_2 + z_2.$$

Hier ist

$$z_2 = A_1 e^{-\frac{\gamma_1}{T_1}\left(t+\frac{x}{v}\right)} \sin \frac{2\pi}{T_1}\left(t + \frac{x}{v}\right).$$

Y_1 und Y_2 ergeben zusammen

$$Y = y + z,$$

wo

$$z = A_1 C_1 e^{-\frac{\gamma_1 t}{T_1}} \sin \frac{2\pi}{T_1}(t + t_1).$$

Der Wärmeeffekt wird hier bestehen aus

$$a_1 = \int_0^{x/v} Y_1^2 \, dt$$

und

$$a_2 = \int_0^{\infty} Y^2 \, dt.$$

Es ist klar, daß

$$a_1 = \int_0^{x/v} y_1^2 \, dt + \int_0^{x/v} z_1^2 \, dt + 2\int_0^{x/v} y_1 z_1 \, dt$$

und

$$a_2 = \int_0^{\infty} y^2 \, dt + \int_0^{\infty} z^2 \, dt + 2\int_0^{\infty} y z \, dt.$$

Die dritten Glieder kann man gleich Null annehmen; dann finden wir nach (5), da z_1 und z den Größen y_1 und y analog sind, und die entsprechenden Integrale wieder den Ausdrücken α_1 und α_2 für $a = a_1 + a_2$,

$$a = \frac{A^2 T}{2\gamma}\left(1 + e^{-\frac{\gamma x}{\lambda}} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}\right) + \frac{A_1^2 T_1}{2\gamma_1}\left(1 + e^{-\frac{\gamma_1 x}{\lambda_1}} \cos \frac{2\pi x}{\lambda_1}\right).$$

Bei großem Gangunterschied ist, wenn $\frac{\gamma x}{\lambda}$ genügend groß ist,

$$a = a_0 + \frac{A_1^2 T_1}{2\gamma_1}\left(1 + e^{-\frac{\gamma_1 x}{\lambda_1}} \cos\frac{2\pi x}{\lambda_1}\right),$$

wo

$$a_0 = \frac{A^2 T}{2\gamma}.$$

Die Maxima der Interferenzkurve M liegen bei $x = 2n\frac{\lambda_1}{2}$, die Minima m bei $(2n+1)\frac{\lambda_1}{2}$, wo n eine ganze Zahl bedeutet. Die oben eingeführte Größe der Auszackung J ist nichts anderes als der nach seiner Reihe von benachbarten Werten von M und von m berechnete Quotient der Differenz $M - m$ und ihrer mittleren Höhe im gegebenen Kurventeil $(M+m)/2$. Es ist leicht zu sehen, daß

$$M = a_0 + \frac{A_1^2 T_1}{2\gamma_1}(1 + e^{-\gamma_1 n})$$

und

$$m = a_0 + \frac{A_1^2 T_1}{2\gamma_1}\left(1 - e^{-\gamma_1\left(n+\frac{1}{2}\right)}\right).$$

Daher ist

$$M - m = \frac{A_1^2 T_1}{2\gamma_1} \cdot 2 \cdot e^{-\gamma_1 n}\left(1 + e^{-\frac{\gamma_1}{2}}\right)$$

und

$$\frac{M+m}{2} = a_0 + \frac{A_1^2 T_1}{2\gamma_1}\left(1 + e^{-\gamma_1 n} - e^{-\gamma_1 n} \cdot e^{-\frac{\gamma_1}{2}}\right).$$

Da γ_1 sehr klein ist, so ist $e^{-\frac{\gamma_1}{2}}$ nahezu 1, und deshalb ist

$$J_n = 4\,\frac{e^{-\gamma_1 n}}{1 + \frac{A^2 T \gamma_1}{A_1^2 T_1 \gamma}}.$$

Auf einem bestimmten anderen Teil der Interferenzkurve, wo der Gangunterschied $x = 2p\frac{\lambda_1}{2}$ ist, haben wir

$$J_p = 4\,\frac{e^{-\gamma_1 p}}{1 + \frac{A^2 T \gamma_1}{A_1^2 T_1 \gamma}}.$$

Nehmen wir das Verhältnis

$$\frac{J_p}{J_n} = e^{-\gamma_1(p-n)},$$

so finden wir, daß

$$\gamma_1 = 2{,}3 \frac{\lg_{10} \frac{J_n}{J_p}}{p - n}.$$

Wenn der geometrische Gangunterschied in einem Falle x_n, und in einem anderen x_p ist, so erhält man

$$p - n = \frac{x_p - x_n}{\lambda_1}.$$

Alsdann können wir dem letzten Ausdruck folgende Form geben:

$$\gamma_1 = 2{,}3 \frac{\lambda_1}{x_p - x_n} \lg_{10} \frac{J_n}{J_p}.$$

Bei Durchsicht der Tabelle der Werte J und x (siehe oben) kann man bemerken, daß J sich im Intervall von $x = 1$ m bis $x = 8$ m wenig verändert; dies stimmt mit der am Anfang geäußerten Voraussetzung überein, daß die Interferenz der gegebenen Hertzschen Wellen bis zu $x = 90$ m beobachtet werden kann. Mit Hilfe der oben gewonnenen Formel kann man trotz aller Ungenauigkeit der beim Versuche erhaltenen Zahlen eine gewisse Berechnung anstellen. In der Tat sieht man aus der angeführten Tabelle, daß J einen Wert von etwa 18 Proz. bei dem mittleren x-Wert von 280 cm hat, und von etwa 9 Proz. bei dem x-Wert von 740 cm. Daraus finden wir, wenn $\lambda = 1{,}4$ cm, daß $\gamma_1 = 0{,}0009$ ist.

Es ist kaum nötig darauf hinzuweisen, daß die erhaltenen Resultate nur sehr angenähert gelten; trotzdem können sie mit größter Wahrscheinlichkeit darauf hinweisen, daß wir im elektrischen Funken zugleich mit den allgemein bekannten gedämpften Grundschwingungen Obertöne mit äußerst kleiner Dämpfung haben, von der Ordnung 10^{-3}.

Die Arbeit wurde in der I. Moskauer Universität auf Kosten des Magnetometrischen Laboratoriums des Elektrotechnischen Prüfungsinstituts (G. E. E. I.) ausgeführt.

Bei Durchführung obiger Beobachtungen war uns der Mitarbeiter des Magnetischen Laboratoriums F. V. Voloditschev behilflich, wofür wir ihm unsere aufrichtige Anerkennung aussprechen.

Moskau, I. Universität, Magnetisches Laboratorium, im Juli 1925.

Der Einfluß des konstanten Magnetfeldes auf die Magnetspektra.

Von W. K. Mitiaev in Moskau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1926.)

Die Untersuchung von Eisendrähten dreier verschiedener Sorten hat gezeigt, daß das konstante Magnetfeld von bis zu 600 Gauß die magnetische Permeabilität μ_k im Bereich der elektromagnetischen Wellen von 55 bis 114 m vermindert. Die Permeabilität μ_n und die Lage der Dispersionsbande bleiben dabei unverändert.

§ 1. Einleitung. Wenn auf ein Ferromagnetikum ein hochfrequentes Feld einwirkt, so weist, wie die Untersuchungen von Arkadiew[1]), Gans und Loyarte[2]), Kartschagin[3]), Wwedensky und Theodortschik[4]) und Nikitin[5]) zeigten, die Permeabilität eines Ferromagnetikums (Eisen, Nickel) im Bereich einiger bestimmter Frequenzen einen anomalen Gang auf, welcher nach der Theorie von Arkadiew[6]) durch das Vorhandensein der Eigenperioden von Elementarmagneten:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{K}{mD}}, \tag{1}$$

erklärt werden kann. Hier stellt K das Trägheitsmoment des Magnetons, m sein magnetisches Moment und D das innere magnetische Feld dar.

Wenn auf das zu untersuchende Eisen ein konstantes Feld H wirkt, so kann es die Größe D und mit ihr auch nach (1) die Schwingungsdauer T verändern; damit können die Banden der magnetischen Permeabilität sich verschieben.

Aus diesen Gründen schlug Herr Prof. W. Arkadiew mir vor, die Frage experimentell zu prüfen, während Akulov[7]) sie theoretisch bearbeitete. Akulov betrachtete die Fälle, wo das Feld H zu dem Hochfrequenzfelde parallel und senkrecht ist, und erhielt als Resultat, daß in diesen beiden Fällen das starke konstante Feld H die Werte

---

[1]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914; **58**, 105, 1919.
[2]) R. Gans und R. Loyarte, ebenda **64**, 209, 1921.
[3]) W. Kartschagin, ebenda **67**, 325, 1922.
[4]) B. Wwedensky und K. Theodortschik, ebenda **68**, 463, 1922.
[5]) N. Nikitin, ZS. f. Phys. **29**, 288, 1924.
[6]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913.
[7]) N. Akulov, Abhandl. des Elektrotechn. Prüfungsinstituts Nr. 15, S. 63, 1926; Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**, 1926.

von μ vermindert. In genügend starken Feldern soll auch eine Verschiebung des Maximums von μ nach kurzen Wellen hin stattfinden.

Meine Aufgabe war es nun, die Abhängigkeit der Permeabilität μ und der „magnetischen Leitfähigkeit" ϱ von der Stärke des konstanten Feldes, senkrecht zu dem Hochfrequenzfelde, zu prüfen, und zwar im Wellenbereich bei ungefähr 100 m. Zu diesem Zweck wurde durch den Eisendraht ein Hochfrequenzstrom geschickt, und das konstante Feld wirkte parallel zur Drahtachse. Dabei überschritt die Feldstärke des konstanten Magnetfeldes nicht den Wert von 650 Gauß, und diejenige des hochfrequenten nicht 0,2 Gauß; μ und ϱ wurden aus dem Widerstand und

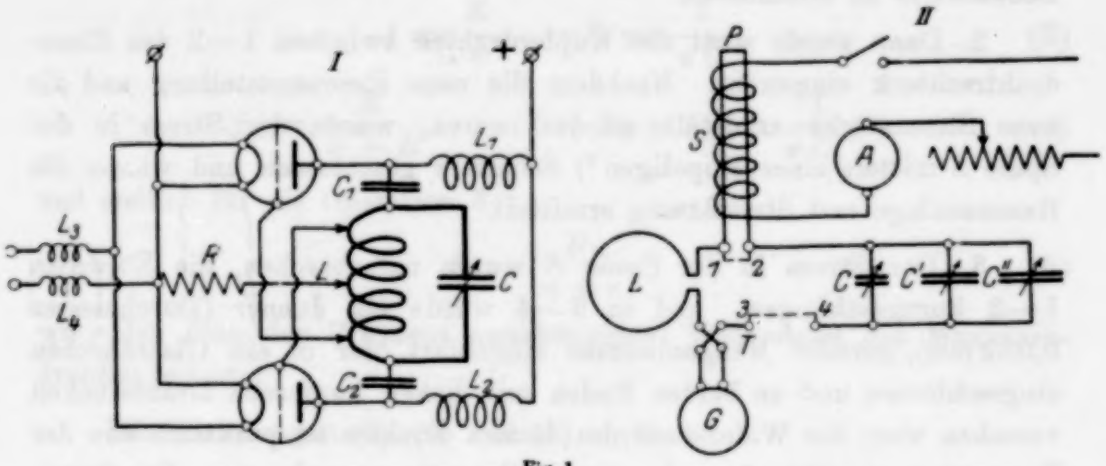


Fig. 1.

der Selbstinduktion des Eisendrahtes im Felde H und außerhalb desselben ermittelt.

§ 2. Methode. Die Größen μ und ϱ wurden nach der Methode ermittelt, die früher von Wwedensky[1]) ausgearbeitet war: Ein Thomsonscher Schwingungskreis II, der auf einen Röhrengenerator I abgestimmt ist (Fig. 1), hat zwei Quecksilbernäpfchen 1—2, die mit einem kurzen Kupferdrahtbügel verbunden werden können. Wenn wir den Kupferbügel mit einem Eisendrahtrechteck P vertauschen, erhalten wir eine neue Resonanzlage und eine neue Stromstärke, die mit einem geeichten Thermoelement T und einem Galvanometer G gemessen wird. Im Schwingungskreise sind noch zwei Quecksilbernäpfchen 3—4 vorhanden, mit deren Hilfe verschiedene Widerstände eingeschaltet werden können. Das in den Schwingungskreis eingeschaltete Eisendrahtrechteck

[1]) Abhandl. d. Elektrotechn. Prüfungsinstituts Nr. 6, S. 60, 1925.

befand sich in der Spule S von 1600 Windungen eines 0,8 mm starken Kupferdrahtes, die das konstante Feld erzeugte.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

1. Der Schwingungskreis mit einem Kupferdraht in 1—2 wurde mittels der geeichten Kondensatoren C, C' und C'' auf den Generator abgestimmt, wobei zuerst die grobe Abstimmung mit den Kondensatoren C und C' mit der maximalen Kapazität von 160 bzw. 260 cm, und darauf erst die feinere mit dem Kondensator C'' von 23,7 bis 51,5 cm ausgeführt wurde. Die Kondensatoren waren nach Nernst gebaut und ihre Einstellung erfolgte mittels Glasstäben, um die Wirkung des Körpers des Beobachters zu eliminieren.

2. Dann wurde statt des Kupferdrahtes zwischen 1—2 das Eisendrahtrechteck eingesetzt. Nachdem die neue Resonanzstellung und die neue Stromstärke ermittelt worden waren, wurde der Strom in der Spule S mittels eines einpoligen [1]) Schalters geschlossen und wieder die Resonanzlage und Stromstärke ermittelt.

3. Der Strom in der Spule S wurde unterbrochen, die Näpfchen 1—2 kurzgeschlossen, und in 3—4 wurde ein dünner (Durchmesser 0,052 mm), gerader Manganindraht eingeführt, der in ein Glasröhrchen eingeschlossen und an beiden Enden mit dicken kupfernen Drahtstücken versehen war; der Widerstand des dünnen Drahtes ist praktisch von der Frequenz ν unabhängig. In dieser Operation wurde nur die Stromamplitude an der Resonanz gemessen.

4. Zur Kontrolle wurde in die Näpfchen 1—2 ein kupfernes Drahtrechteck eingeführt und die Resonanzstellung und die Stromstärke mit und ohne Zusatzfeld beobachtet. Der Versuch hat gezeigt, daß das Magnetfeld in diesem Falle weder die Resonanzstellung noch die Stromstärke beeinflußt.

§ 3. Theorie der Methode. Die Stromstärke im Schwingungskreise ist bei der Operation 1 gleich:

$$j = \frac{E}{w + i\left(\nu L - \frac{1}{\nu C}\right)}, \tag{2}$$

wo w den Kreiswiderstand, L seine Selbstinduktion, hauptsächlich die Selbstinduktion der Spule L (mit „Korbwicklung"), C die Kreiskapa-

[1]) Um die Kapazitätsänderung des Schwingungskreises beim Schließen des Stromes zu vermeiden.

zität, d. h. praktisch die Kapazität der Kondensatoren C, C' und C'' bedeuten. E ist die äußere elektromotorische Kraft.

In der Operation 2 wird zu der Selbstinduktion L die Selbstinduktion des Eisendrahtrechtecks, bestehend aus der inneren (L_i) und aus der äußeren (L_e) Selbstinduktion, hinzugefügt. Daher gilt:

$$j_1 = \frac{E}{w + R' + i\left[\nu(L + L_e + L_i) - \frac{1}{\nu C_1}\right]},$$

wo R' den Widerstand des Eisendrahtes bei der Frequenz ν bedeutet.

In der Resonanz haben wir:

$$j = \frac{E}{w}, \quad \nu L = \frac{1}{\nu C}; \tag{3}$$

$$j_1 = \frac{E}{w + R'}, \quad \nu(L + L_e + L_i) = \frac{1}{\nu C_1}; \tag{4}$$

und endlich für die Operation 3:

$$j_2 = \frac{E}{w + r}, \tag{5}$$

wo r den (von der Frequenz unabhängigen) Widerstand des Manganindrahtes bedeutet.

Die Gleichungen (3), (4) und (5) ergeben:

$$R' = r \cdot \frac{\frac{j}{j_1} - 1}{\frac{j}{j_2} - 1}; \quad L_i = L \cdot \frac{C - C_1}{C_1} - L_e. \tag{6}$$

Mit den Werten von R' und L_i berechnen wir die Größen μ und ϱ nach den Formeln[1]):

$$\mu = \frac{2}{R_0 h} \cdot R' \cdot L_i, \quad \varrho = \frac{1}{4\pi R_0 h}[R'^2 - \nu^2 L_i^2], \tag{7}$$

wo R_0 der Gleichstromwiderstand des Eisendrahtrechtecks und h die gesamte Länge der Eisendrähte ist.

§ 4. Die Bestimmung von C, H, λ, L und L_e. Die Kondensatoren wurden nach der Methode von Nernst geeicht, wobei als Etalon ein Kondensator aus zwei Messingscheiben von 4,5 cm Durchmesser im Abstande von 0,22 cm verwendet wurde.

[1]) B. Wwedensky, ZS. f. Phys. **34**, 309, § 4, 1925.

Das Feld der Spule S wurde nach den Angaben eines Amperemeters berechnet, wozu experimentell (ballistisch) der Proportionalitätsfaktor (= 87,8) ermittelt wurde. Die Verteilung der Feldstärke in der Spule ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Der Generator der Hochfrequenz wurde nach der Schaltung der Fig. 1 gebaut („Dreipunktschaltung"); hier bedeuten: C einen Dreh-

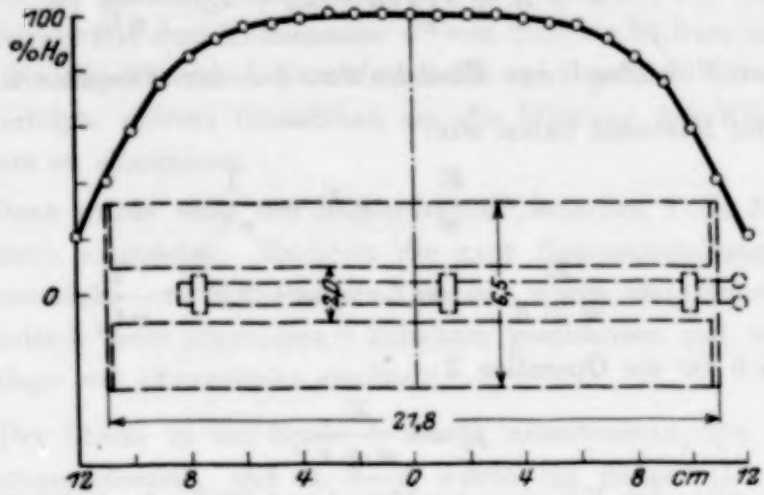


Fig. 2.

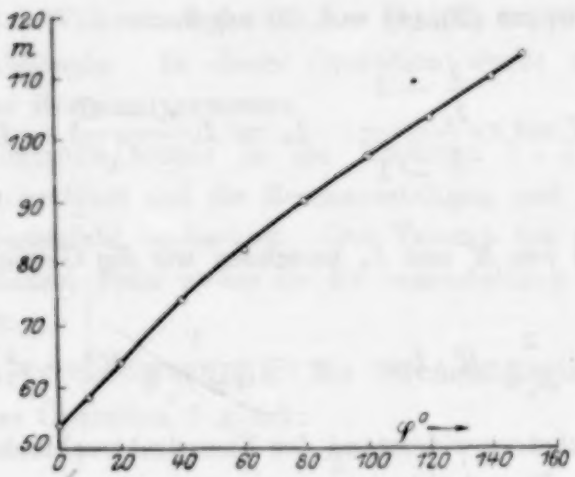


Fig. 3.

kondensator von ungefähr 500 cm, welcher die Wellenlänge zu verändern gestattete; L die Selbstinduktion des Schwingungskreises; R einen Widerstand von 300 Ohm (Kohlenglühlampe); L_1, L_2 und L_3, L_4-Hochfrequenzdrosselspulen; C_1 und C_2 Blockkondensatoren von 2000 cm. Die Anodenspannung betrug 150 Volt. Die Wellenlänge konnte von 20 bis

140 m geändert werden. Bei der gegebenen Schaltung wurden Wellenlängen von 54 bis 114 m angewandt. Die Wellenlängen wurden mit einem mittels Paralleldrahtsystems geeichten Wellenmesser bestimmt. Die Eichkurve ist in Fig. 3 abgebildet.

Die Änderung der Heizung hatte auf die Wellenlänge einen nur geringen Einfluß ($< 0{,}5$ Proz.). Die Elektronenröhren waren vom U A 4-Typus des Radiolaboratoriums in Nishnij-Nowgorod. Die Heizung betrug etwa 3,9 Volt.

Der Abstand zwischen dem Generator und dem Resonanzkreise betrug etwa 50 bis 70 cm.

Die Selbstinduktion L wurde in der Operation 1 nach der Thomsonschen Formel

$$\lambda\,\text{cm} = 2\pi\sqrt{L\,\text{cm}\,.\,C\,\text{cm}}$$

bestimmt. Im Durchschnitt erhielt man $L = 6980$ cm.

Die äußere Selbstinduktion L_e des Eisendrahtrechtecks wurde nach der Formel

$$L_e = 4h\log\frac{\frac{a}{2}+\sqrt{\frac{a^2}{4}-x^2}-x}{x}$$

ermittelt, wo a den Abstand zwischen den Drahtachsen, x den Drahthalbmesser, h die Länge des Drahtrechtecks bedeuten.

Tabelle 1.

$R_0 = 1{,}055$ Ohm. $r = 1{,}606$ Ohm. $h = 2{,}18$ cm.

λ m		55	70	85	90	95	100	105	110	114
$\frac{j}{j_1}-1$	$H=0$	1,196	1,305	1,285	1,271	1,261	1,245	1,233	1,200	1,107
	$H=180$	1,086	1,222	1,207	1,156	1,198	1,222	1,164	1,153	1,045
$\frac{j}{j_2}-1$		1,067	1,336	1,449	1,449	1,449	1,472	1,494	1,472	1,348
R' Ohm	$H=0$	1,80	1,57	1,42	1,41	1,40	1,36	1,32	1,39	1,32
	$H=180$	1,64	1,47	1,34	1,28	1,33	1,33	1,25	1,24	1,25
μ_k	$H=0$	86	79	79	82	85	85	83	87	91
	$H=180$	71	70	70	68	77	82	75	77	79

Die erhaltene Größe L_e wurde mit dem Faktor 0,95 multipliziert (Drahtendenkorrektion). Die Konstanten der Drahtrechtecke waren wie folgt:

Drahtdurchmesser 1,41 mm [1]: $h = 20{,}2$ cm, $a = 0{,}566$ cm, $L_e = 149$ cm.

Drahtdurchmesser 0,51 mm [2]: $h = 14{,}7$ cm, $a = 0{,}9$ cm, $L_e = 195$ cm.

[1]) Dieses Drahtrechteck wurde von B. Wwedensky (l. c.) im Jahre 1924 zur Messung von μ und ϱ angewandt.

[2]) In diesem Drahte wurde μ in Hochfrequenz von W. Kartschagin 1921 gemessen.

Tabelle 2. $R_0 = 0{,}167$ Ohm. $L_e = 195$ cm. $\nu =$

λ m		85	89	92	95	
C_1	cm	249	276	298	317	336
$C - C_1$	cm	7,4	8,8	9,8	10,5	10
$\frac{j}{j_1} - 1$	$H = 0$	0,755	0,771	0,739	0,743	0
	$H = 300$	0,523	0,535	0,524	0,516	0
$\frac{j}{j_2} - 1$		0,530	0,543	0,534	0,527	0
R'	$H = 0$ Ohm	2,32	2,31	2,25	2,30	2
	$H = 300$ „	2,03	2,02	2,01	2,01	1
L_i	cm	12,4	25,5	33,4	36,2	29
νL_i	Ohm	0,28	0,53	0,67	0,71	0
μ	$H = 0$	12	24	31	34	27
	$H = 300$	10	21	27	30	23
$\varrho \cdot 10^{-7}$	$H = 0$	8,7	8,4	7,6	7,9	7
	$H = 300$	6,6	6,3	5,9	5,8	5

Tabelle 3. $R_0 = 0{,}034$ Ohm. $L_e = 149$ cm. $\nu =$

λ m		85	89	92	95	
C_1	cm	252	280	303	321	34
$C - C_1$	cm	6,2	7,0	7,3	7,4	
$\frac{j}{j_1} - 1$	$H = 0$	0,389	0,405	0,360	0,394	
	$H = 300$	0,340	0,362	0,332	0,345	
	$H = 600$	0,327	0,317	0,279	0,324	
$\frac{j}{j_2} - 1$		0,312	0,293	0,263	0,298	
R'	$H = 0$ Ohm	0,925	1,025	1,016	0,981	
	$H = 300$ „	0,808	0,916	0,935	0,859	
	$H = 600$ „	0,777	0,803	0,787	0,807	
L_i	cm	25	24,5	19,2	12,2	2
νL_i	Ohm	0,44	0,52	0,39	0,24	
μ	$H = 0$	34	37	28	18	3
	$H = 300$	29	33	26	15	2
	$H = 600$	28	29	22	15	2
$\varrho \cdot 10^{-7}$	$H = 0$	3,8	4,5	5,0	4,6	
	$H = 300$	2,7	3,4	3,9	3,9	
	$H = 600$	2,4	2,2	2,6	3,4	

§ 5. **Resultate.** Zuerst hatte der Resonanzkreis keine geeichten Kondensatoren, so daß nur R' und daraus die „Permeabilität nach der Absorption“ $\mu_k = \sqrt{\mu^2 + 4\varrho^2 T^2} + 2\varrho T$ aus der Formel

$$\mu_k = \frac{2}{\nu R_0 h} \cdot R'^2,$$

ermittelt werden konnte.

$r = 1{,}631$ Ohm. $h = 29{,}4$ cm.

98	100	101	103	105	110	114
336	349	357	369	385	424	450
10,8	12,3	12,3	12,7	12,9	14,8	16,1
0,747	0,742	0,717	0,715	0,737	0,745	0,724
0,512	0,520	0,499	0,503	0,517	0,522	0,523
0,540	0,545	0,561	0,546	0,545	0,589	0,597
2,25	2,22	2,08	2,13	2,20	2,06	1,98
1,95	1,96	1,45	1,50	1,55	1,44	1,43
29,4	50,0	45,7	45,0	39,0	39,6	54
0,54	0,94	0,85	0,82	0,70	0,67	0,89
27	46	39	39	35	33	44
23	40,5	27	22	25	23	32
7,8	5,0	5,9	6,4	7,2	6,3	5,1
5,7	4,8	2,3	2,6	3,1	2,7	2,0

$r = 0{,}742$ Ohm. $h = 40{,}4$ cm.

98	100	101	105	110	114
340	354	362	388	428	456
8,3	8,9	9,1	9,5	10,5	11,5
0,387	0,362	0,396	0,388	0,391	0,419
0,340	0,327	0,343	0,342	0,351	0,397
0,302	0,258	0,310	0,310	0,308	0,322
0,288	0,288	0,294	0,291	0,299	0,343
0,997	0,933	0,999	0,989	0,970	0,906
0,876	0,842	0,866	0,872	0,871	0,859
0,778	0,665	0,783	0,790	0,764	0,697
20,5	26,5	26,6	21	23	26
0,40	0,49	0,50	0,37	0,40	0,44
30	36	39	30	33	35
26	33	34	26	29	33
23	26	30	24	26	27
4,9	3,6	4,4	4,8	4,5	3,6
3,5	2,6	2,9	3,6	3,5	3,1
2,6	1,1	2,1	2,8	2,5	1,7

In der Tabelle 1 werden die Resultate der Messungen von μ_k in einem Drahte von 0,1 mm angegeben, wobei der Draht ebenso gestaltet war wie der Manganindraht r. Fig. 4 gibt den Gang von R' und μ_k als Funktion von λ und von H wieder.

Die Versuche mit dem Draht von 0,51 mm ergaben Resultate, die in Tabelle 2 und in Fig. 5 dargestellt sind.

Die Resultate für den Draht von 1,41 mm sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

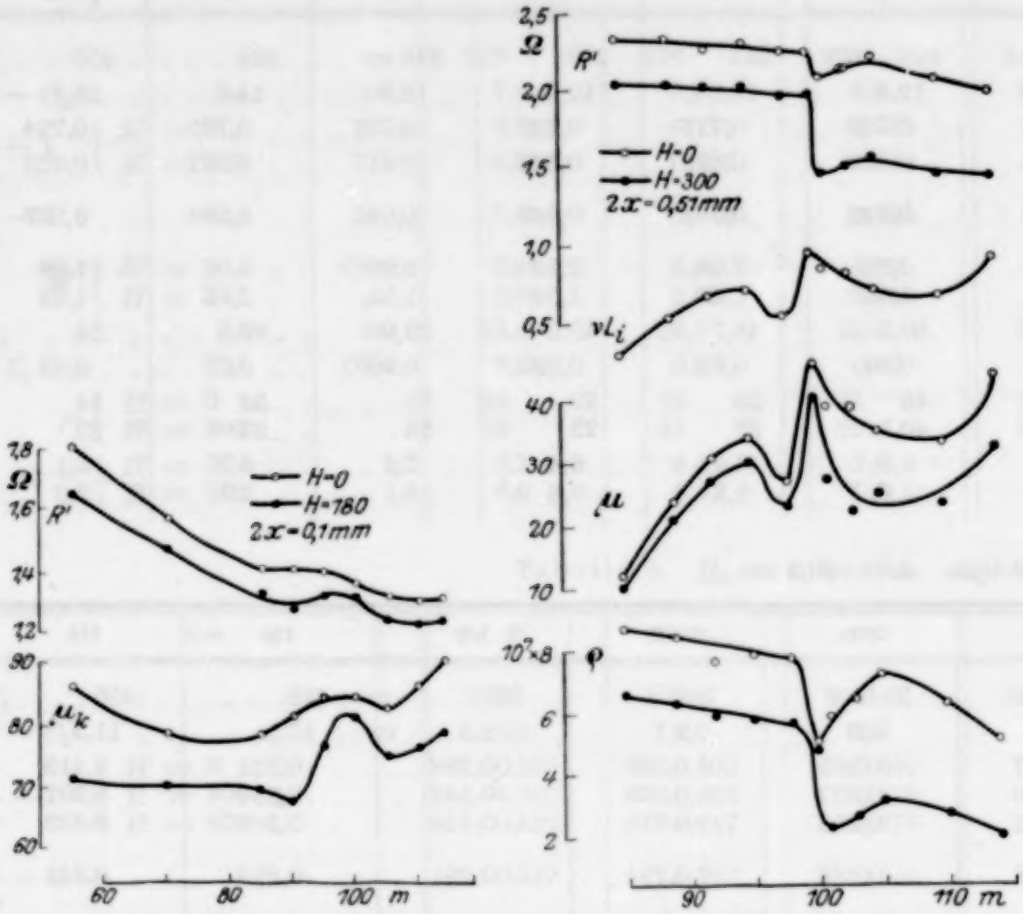


Fig. 5. Drahtdurchmesser 0,51 mm.

Fig. 4. Drahtdurchmesser 0,1 mm.

Der Gang von R', νL_i, μ und ϱ für diesen Draht in Abhängigkeit von λ und H ist in Fig. 6 dargestellt, dabei sind W die Kurven, die von B. Wwedensky im Jahre 1924 gefunden wurden, M die jetzt erhaltenen Kurven.

In Tabelle 4 und in Fig. 7 ist die Abhängigkeit der Größe μ_k von H bei einer festen Wellenlänge (105 m) gegeben.

Tabelle 4.

H =	0	106	143	211	250	316	424	646
μ_k . .	112	75	65	56	53	48	43	36

Die Hochfrequenzfeldstärke, nach der Formel $2j/x$ berechnet, betrug für den 0,1-mm-Draht ungefähr 0,2 Gauß, für den 0,5-mm-Draht ungefähr 0,05 Gauß und für den 1,41-mm-Draht ungefähr 0,02 Gauß. Die

Genauigkeit der Messungen war bei der Bestimmung von R' etwa 2 bis 3 Proz., bei der Messung von L_i 5 bis 6 Proz.

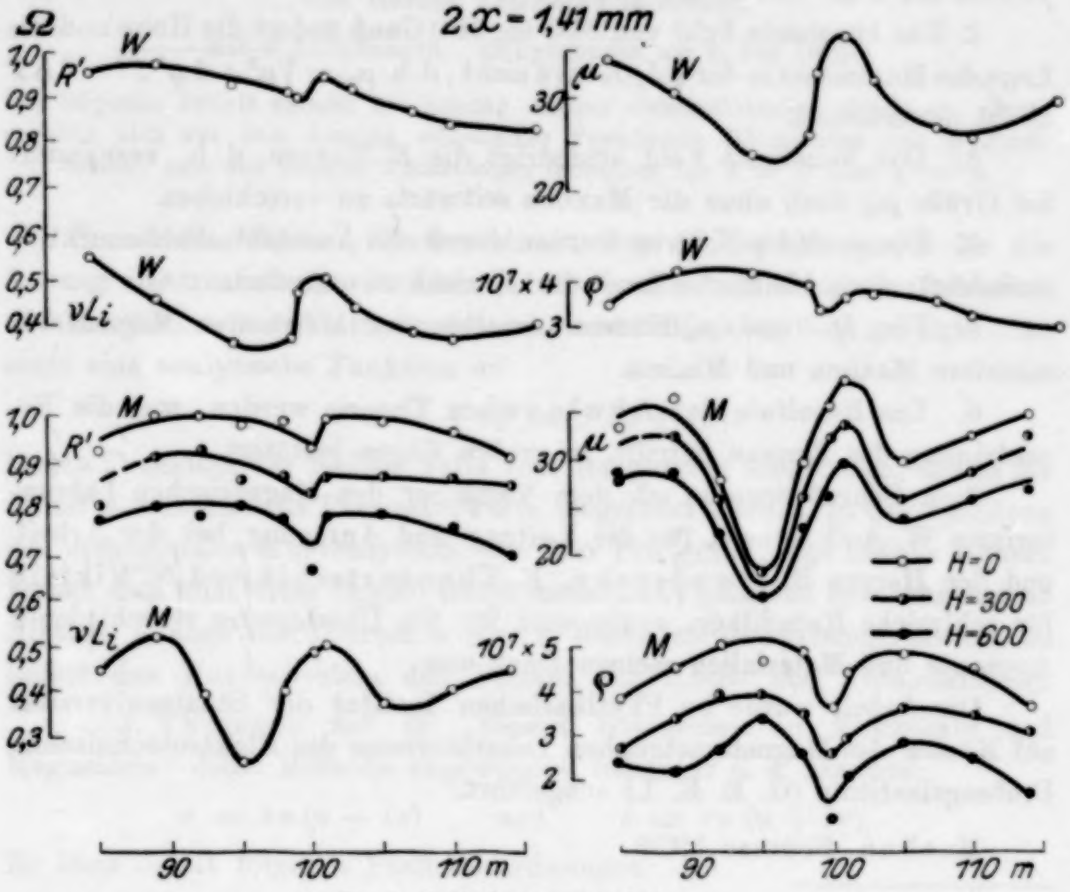


Fig. 6. Drahtdurchmesser 1,41 mm.

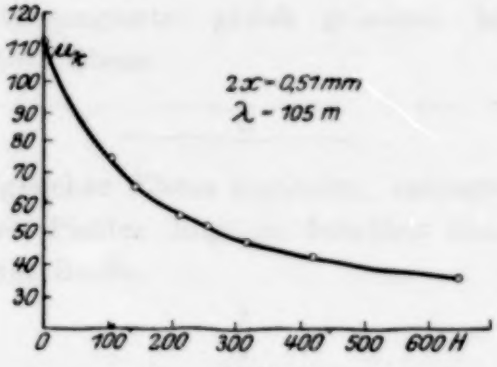


Fig. 7.

§ 6. Zusammenfassung. In den mitgeteilten Kurven sind nicht nur die Größen R' und νL_i, die $\sqrt{\frac{\mu_k}{\lambda}}$, $\sqrt{\frac{\mu_n}{\lambda}}$ proportional sind, dargestellt, sondern auch die Größen μ und ϱ selbst, berechnet nach der Gleichung (7).

1. In den Drähten von allen drei Stärken wurde die von Wwedensky und Theodortschik[1]) gefundene Bande der magnetischen Dispersion bei $\lambda \cong 100$ m beobachtet.

2. Das konstante Feld von 300 bis 600 Gauß ändert die Höhe und die Lage des Maximums in der νL_r-Kurve nicht; d. h. $\mu_n = \sqrt{\mu^2 + 4\varrho^2 T^2} - 2\varrho T$ bleibt unverändert.

3. Das konstante Feld erniedrigt die R'-Kurven, d. h. vermindert die Größe μ_k, doch ohne die Maxima seitwärts zu verschieben.

4. Die μ- und ϱ-Kurven werden durch das konstante Feld merklich erniedrigt; doch bleibt die Lage der Maxima unverändert.

5. Die R'- und μ_k-Kurven erhalten im konstanten Magnetfelde schärfere Maxima und Minima.

6. Die Resultate der Akulovschen Theorie werden, was die Erniedrigung der Kurven betrifft, in großen Zügen bestätigt.

Zum Schluß spreche ich dem Vorsteher des Magnetischen Laboratoriums W. Arkadiew für die Leitung und Anregung bei der Arbeit, und den Herren B. Wwedensky, K. Theodortschik und N. Nikitin für zahlreiche Ratschläge, sowie auch für die Überlassung verschiedener Apparate und Materialien meinen Dank aus.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Staatsuniversität auf Kosten des Magnetometrischen Laboratoriums des Elektrotechnischen Prüfungsinstituts (G. E. E. I.) ausgeführt.

Moskau, Februar 1926.

---

[1]) B. Wwedensky und K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922.

Zweidimensionale elektrostatische Probleme.

Von **Hertha Petersohn** in Breslau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1926.)

Die folgende Arbeit enthält die Lösung einiger elektrostatischer Probleme. Diese ergeben sich aus dem Ansatze elliptischer Funktionen (Quotienten von Θ-Funktionen) und aus einigen Entartungen derselben für $k = 0$ oder $k' = 0$.

In seinem Werke „Electrostatics", Kap. 12, hat Maxwell für die Lösung elektrostatischer Probleme, d. h. für die Auffindung der Potential- und Kraftlinien von Plattensystemen, einen indirekten Weg gezeigt. Man setze eine analytische Funktion an:

$$z = x + iy = F(u + iv).$$

Durch Trennung des reellen Teils vom imaginären erhält man, indem für u und v verschiedene Parameterwerte eingesetzt werden, in der xy-Ebene ein orthogonales Kurvensystem, das zum Teil geradlinige Stücke enthält. Denkt man sich diese Stücke durch metallische geladene bzw. ungeladene Platten, je nach den Werten u oder v, denen sie entsprechen, ersetzt, so liefert das Kurvensystem den Verlauf der Kraft- und Potentiallinien.

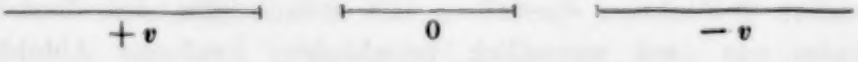
J. J. Thomson hat in „Recent Researches on Electricity and Magnetism" diese Methode angewendet, indem er u. a. ansetzte:

$$z = sn(u + iv) \qquad \text{und} \qquad z = cn(u + iv).$$

Er löste damit folgende Plattenanordnungen:

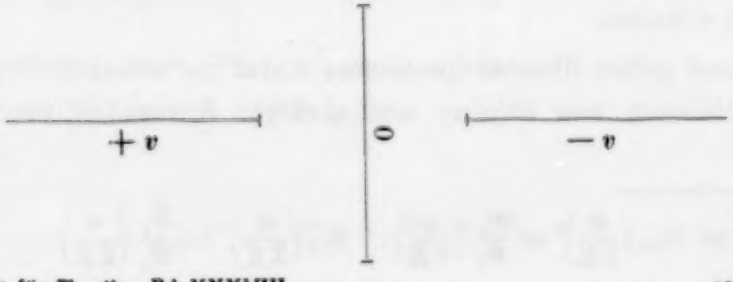
(1)

Zwei parallele, entgegengesetzt gleich geladene, lange, gleich breite Streifen liegen in einer Ebene.



(2)

Zwischen zwei in gleicher Ebene liegenden, entgegengesetzt gleich geladenen, sehr breiten Platten liegt in derselben Ebene ein ungeladener Streifen von endlicher Breite.



(3)

Zwischen zwei in gleicher Ebene liegenden, entgegengesetzt gleich geladenen, sehr breiten Platten liegt in einer dazu senkrechten Ebene ein ungeladener Streifen von endlicher Breite.

(1) und (2) ergeben sich beide aus $z = snw$, indem man dieselben Kurven das eine Mal als Potentiallinien, das andere Mal als Kraftlinien auffaßt. Die Kurvensysteme sind in einem Aufsatze von Siebeck im 57. Bande des Crelleschen Journals dargestellt. Auch die Kurven für $z = cnw$, die (3) entsprechen, finden sich dort.

Nun sind die Funktionen snw und cnw mit den von Jacobi eingeführten Θ-Funktionen verwandt, indem sie sich von dem Quotienten zweier solcher Funktionen durch einen konstanten Faktor unterscheiden. Es ist nämlich:

$$snw = \frac{1}{\sqrt{k}}\Theta_{03}\left(\frac{w}{2K}\right), \qquad cnw = \sqrt{\frac{k'}{k}}\Theta_{13}\left(\frac{w}{2K}\right)^{1}.$$

Es liegt daher nahe, in gleicher Weise wie die Funktionen snw und cnw Quotienten der vier Θ-Funktionen zu betrachten, die in der Weierstraßschen Bezeichnungsweise gegeben sind durch:

$$\Theta_0 v = 2q^{\frac{1}{4}}\sin v\pi - 2q^{\frac{9}{4}}\sin(3v\pi) + 2q^{\frac{25}{4}}\sin(5v\pi) - + \cdots$$
$$\Theta_1 v = 1 + 2q\cos(2v\pi) + 2q^{\frac{9}{4}}\cos(3v\pi) + 2q^{\frac{25}{4}}\cos(5v\pi) + + \cdots$$
$$\Theta_2 v = 1 + 2q\cos(2v\pi) + 2q^{4}\cos(4v\pi) + 2q^{9}\cos(6v\pi) + + \cdots$$
$$\Theta_3 v = 1 - 2q\cos(2v\pi) + 2q^{4}\cos(4v\pi) - 2q^{9}\cos(6v\pi) + - \cdots$$

Man kann nun aus diesen vier Funktionen zwölf Quotienten bilden. Mit Hilfe der Transformationsformeln, die den Übergang einer Θ-Funktion durch Vermehrung ihres Arguments um 1, $\frac{1}{2}$ oder τ, $\frac{\tau}{2}\left(\tau = i\frac{K'}{K}\right)$ in eine andere Θ-Funktion darstellen, läßt sich zeigen, daß diese zwölf Quotienten nur zwei wesentlich verschiedene konforme Abbildungen liefern, nämlich die beiden für snw bzw. cnw angegebenen. Die Platten liegen in der gleichen Anordnung zueinander; die Ladungen sind zwar in den einzelnen Fällen verschieden verteilt, doch bleiben die Potentialdifferenzen erhalten.

Dennoch geben diese Θ-Quotienten Anlaß zu neuen elektrostatischen Kraftlinienbildern von höherer und niederer Symmetrie als die beiden genannten.

---

[1]) Es ist $\Theta_{03}\left(\frac{w}{2K}\right) = \frac{\Theta_0}{\Theta_3}\left(\frac{w}{2K}\right)$, $\Theta_{13}\left(\frac{w}{2K}\right) = \frac{\Theta_1}{\Theta_3}\left(\frac{w}{2K}\right)$.

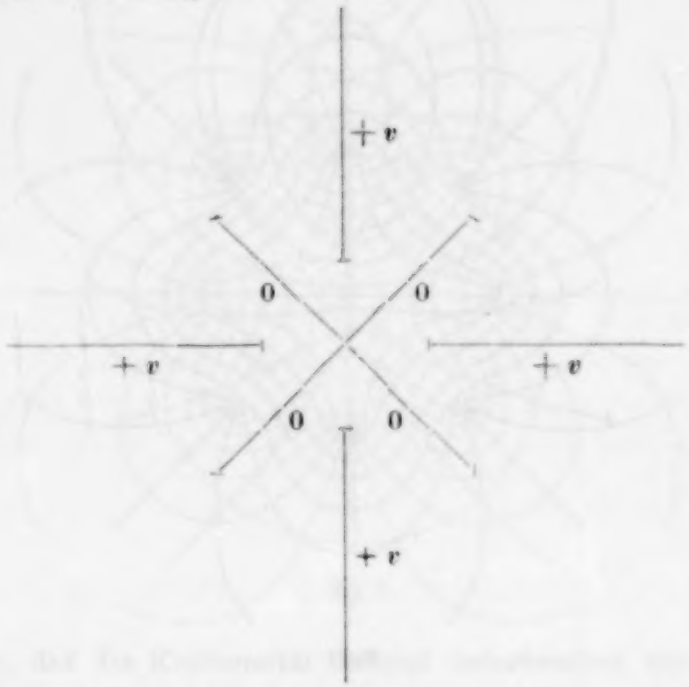
Sezt man z. B.: $$z = \sqrt{\Theta_{01} w},$$

so erhält man die Plattenanordnung, die E. Meyer im 92. Bande der Mathematischen Annalen durch den Ansatz

$$z^2 = dn\, w$$

löste; denn sowohl $\Theta_{01} w$ als auch $dn\, w$ gehören zu denjenigen analytischen Funktionen, deren konforme Abbildungen durch (1) bzw. (2) gegeben sind.

Radiziert man einen Quotienten, der zu (3) gehört, so erhält man folgende Plattenanordnung:

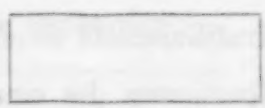


Zwischen die vier Arme eines ungeladenen Kreuzes greifen vier unendlich große, geladene Platten (vgl. Fig. 1).

Setzt man nämlich an:

$$z^2 = \Theta_{31} w = \Theta_{31}(u + iv),$$

so ergibt sich, daß das Periodenparallelogramm



auf die halbe z-Ebene abgebildet wird.

Es ist

$$\frac{dz}{dw} = K \cdot \Theta_{01} w \cdot \Theta_{21} w \cdot \Theta_{13} w,$$

d. h. die Konformität wird dreimal unterbrochen, nämlich wegen

$$\Theta_{01}(0) = 0 \qquad \text{bei} \quad u = 0,\ v = 0,$$

$$\Theta_{11}\left(\frac{1}{2} + \frac{\tau}{2}\right) = 0 \qquad , \quad u = \frac{1}{2},\ v = \frac{\tau}{2i},$$

$$\Theta_{10}\left(\tfrac{1}{2}\right) = 0 \qquad , \quad u = \tfrac{1}{2},\ v = 0.$$

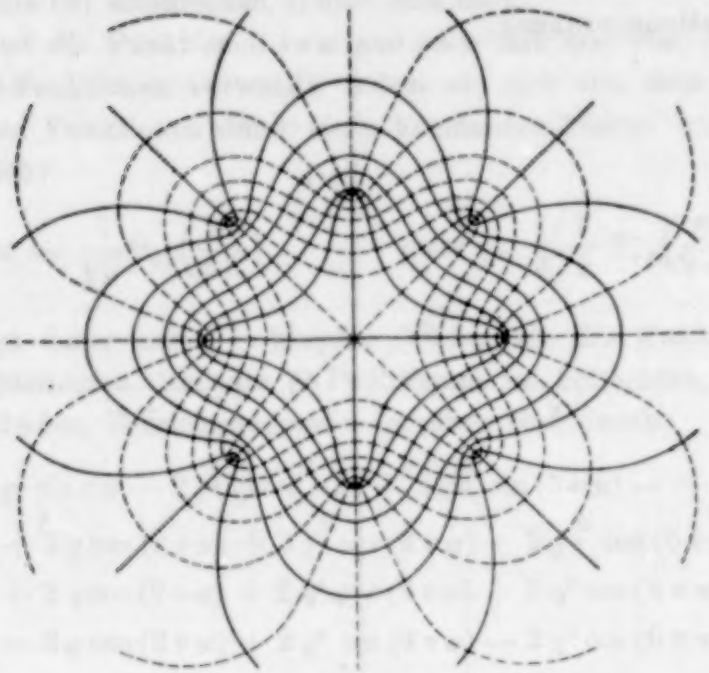


Fig. 1.

Als gerade Potentialflächen ergeben sich die Flächen $u = 0$ bzw. $u = \frac{1}{2}$. Sie gehen längs der Koordinatenachsen vom Nullpunkte bis zu den Punkten $x,\ y = \pm \sqrt[4]{\frac{k'}{k}}$ bzw. längs der unter $\pm 45^0$ geneigten Geraden aus dem Unendlichen bis zu den Punkten $x = y = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[4]{\frac{k}{k'}}$. Dann ergibt sich das genannte Kraftlinienbild durch punktweise Berechnung.

Quadriert man einen Quotienten des einen oder anderen Typus, so kommt man in beiden Fällen zu dem gleichen elektrostatischen Problem mit geringerer Symmetrie. Das halbe Periodenparallelogramm in der u, v-Ebene genügt zur Bedeckung der ganzen x, y-Ebene. Gehen wir z. B. von

$$z = \Theta_{01}^2(u + iv)$$

aus, so ergeben sich die Flächen $u = 0$ und $u = \frac{1}{2}$ als gerade Potentialflächen.

Aus $$\frac{dz}{dw} = 4K\Theta_{01}w \cdot \Theta_{21}w \cdot \Theta_{31}w$$

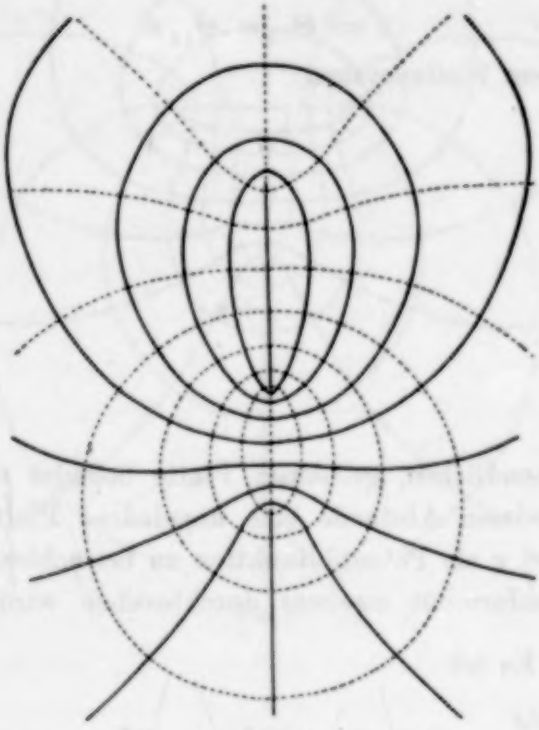


Fig. 2.

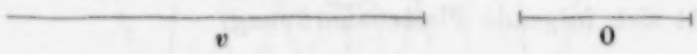
geht hervor, daß die Konformität dreimal unterbrochen wird:

$$\text{wegen } \Theta_{01}(0) = 0 \qquad \text{bei} \quad u = 0,\ v = 0,$$

$$\text{„ } \Theta_{21}\left(\frac{1}{2} + \frac{\tau}{2}\right) = 0 \quad \text{„} \quad u = \frac{1}{2},\ v = \frac{\tau}{2i},$$

$$\text{„ } \Theta_{31}\left(\frac{\tau}{2}\right) = 0 \quad \text{„} \quad u = 0,\ v = \frac{\tau}{2i}.$$

Als Plattenanordnung ergibt sich:



Vor einer unendlich breiten, geladenen Platte befindet sich in derselben Ebene eine ungeladene Platte von endlicher Breite (vgl. Fig. 2).

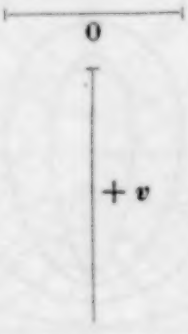
Weitere elektrostatische Probleme ergeben sich, wenn man die genannten zwölf Quotienten zu je zwei kombiniert. Durch diese 66 mög-

lichen Ansätze erhält man jedoch nur vier wesentlich neue Plattenanordnungen; daneben wiederholen sich die Bilder von $sn\,w$ und $cn\,w$.

Von den vier neuen Abbildungen gehen je zwei auseinander hervor durch Transformation nach dem Prinzip reziproker Radien, sie sind zueinander reziprok.

Der Ansatz: $$z = \Theta_{03} w \,.\, \Theta_{13} w$$

führt zu folgendem Plattensystem:



Vor einer halbunendlichen, geladenen Platte befindet sich senkrecht zu ihr in einem gewissen Abstande eine ungeladene Platte von endlicher Breite. Dabei ist v als Potentialfunktion zu betrachten (vgl. Fig. 3).

Daß die Konformität zweimal durchbrochen wird, folgt aus dem Werte für $\frac{dz}{dw}$. Es ist:

$$\frac{dz}{dw} = 2K \,.\, \Theta_{23} w \,[\Theta_{13}^2 w - \Theta_{03}^2 w] = 0$$

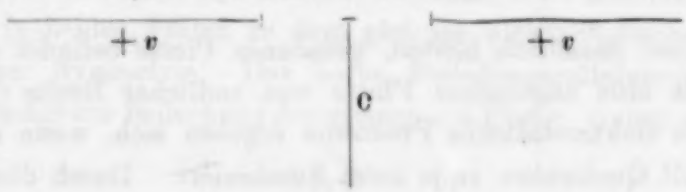
an den Stellen: $u = \frac{1}{4}$, $v = 0$ und $u = \frac{1}{2}$, $v = \frac{\tau}{2i}$. Die Unregelmäßigkeit im ersten Falle kommt dadurch zum Ausdruck, daß $v = 0$ bei $u = \frac{1}{4}$ in sich zurückkehrt.

Aus der graphischen Darstellung der Kurven dieses Problems erkennt man, wie die beiden Seiten der endlichen Platte durch die unendliche Platte verschieden beeinflußt werden.

Zu dem reziproken Problem führt der Ansatz:

$$z = \Theta_{01}(u + iv) \,.\, \Theta_{02}(u + iv).$$

Dabei ergibt sich folgende Plattenanordnung:



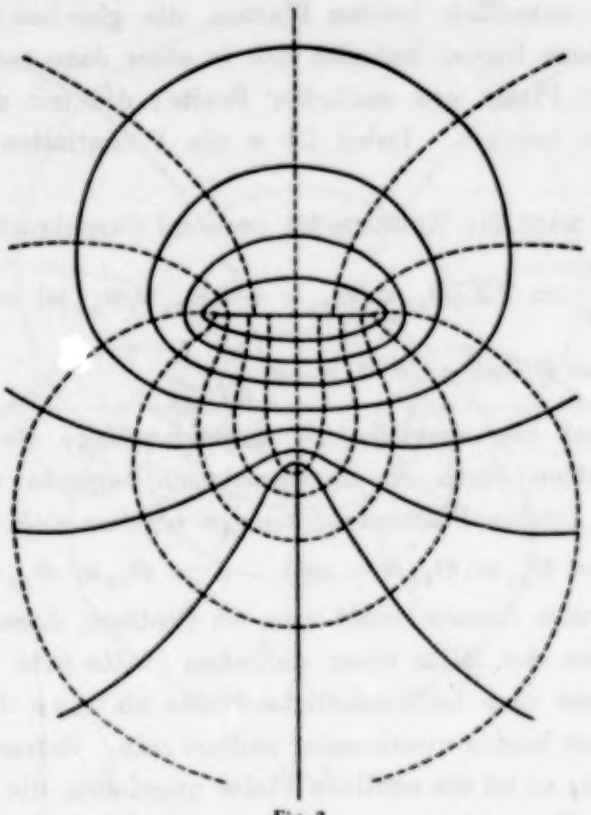


Fig. 3.

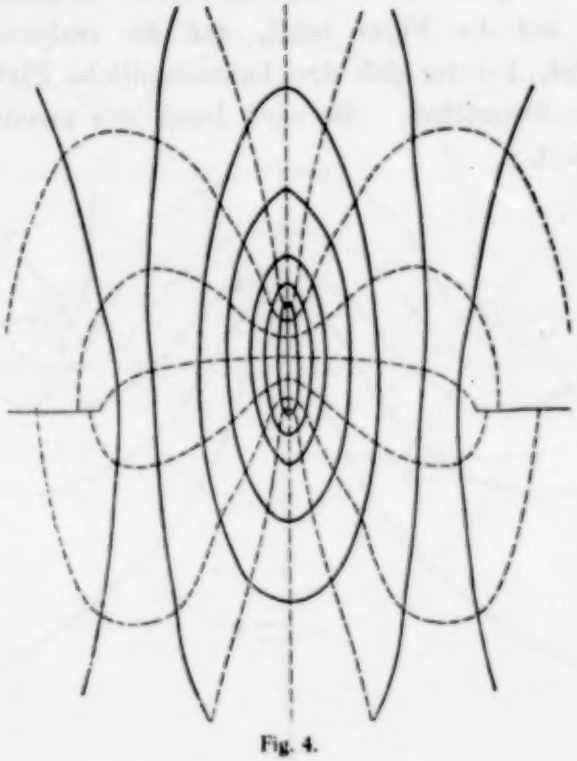


Fig. 4.

Zwischen zwei unendlich breiten Platten, die gleiches Potential haben und in einer Ebene liegen, befindet sich in einer dazu senkrechten Ebene eine ungeladene Platte von endlicher Breite, die mit dem einen Ende die erste Ebene berührt. Dabei ist u als Potentialfunktion aufgefaßt (vgl. Fig. 4).

Auch hier wird die Konformität zweimal durchbrochen. Es ist

$$\frac{dz}{dw} = 2K[\Theta_{02}w \cdot \Theta_{32}w + k\Theta_{01}w\Theta_{31}w] = 0$$

bei $u = 0$, $v = 0$ und $u = 0$, $v = \frac{\tau}{2i}$.

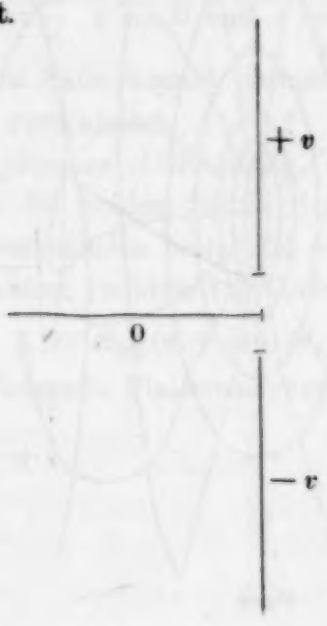
Man erkennt hier ebenfalls die ungleichmäßige Beeinflussung der unendlichen Platten durch die unsymmetrisch liegende endliche Platte.

Die beiden letzten Plattenanordnungen ergeben sich u. a. durch

$$z = \Theta_{01}w \cdot \Theta_{21}w \quad \text{und} \quad z = \Theta_{01}w \cdot \Theta_{02}w.$$

Bei dem ersten Ansatz erhält man ein Problem, dessen Durchschnitt T-förmig ist: Von der Mitte einer endlichen Platte geht in einer zu ihr senkrechten Ebene eine halbunendliche Platte ab. An der Berührungsstelle müssen diese beiden voneinander isoliert sein. Betrachtet man u als Potentialfunktion, so ist die endliche Platte ungeladen, die halbunendliche Platte geladen. Betrachtet man dagegen v als Potentialfunktion, so ist die endliche Platte geladen, die halbunendliche ungeladen (vgl. Fig. 5).

Ein Blick auf die Figur lehrt, daß die reziproke Plattenanordnung diejenige ist, bei der sich drei halbunendliche Platten in endlicher Entfernung gegenüberstehen. Sie wird durch den zweiten der genannten Ansätze vermittelt.



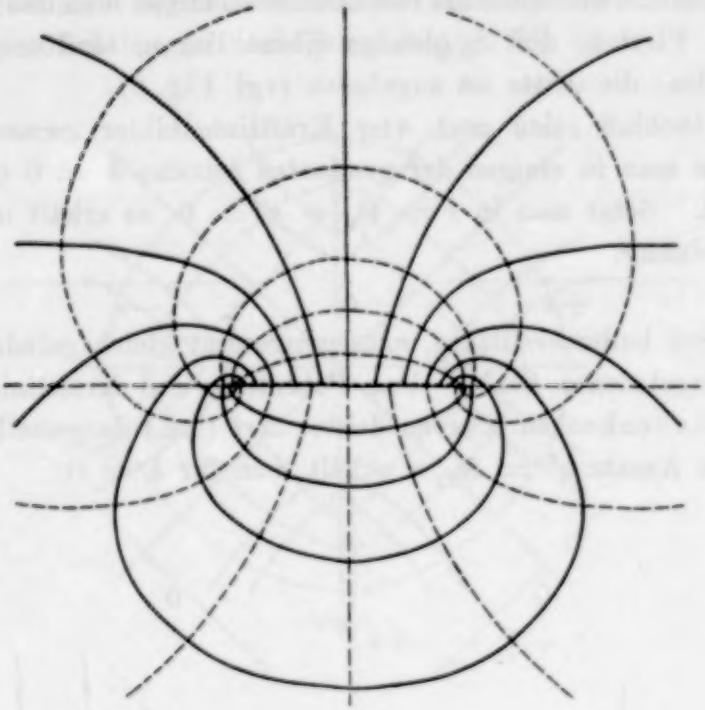


Fig. 5.

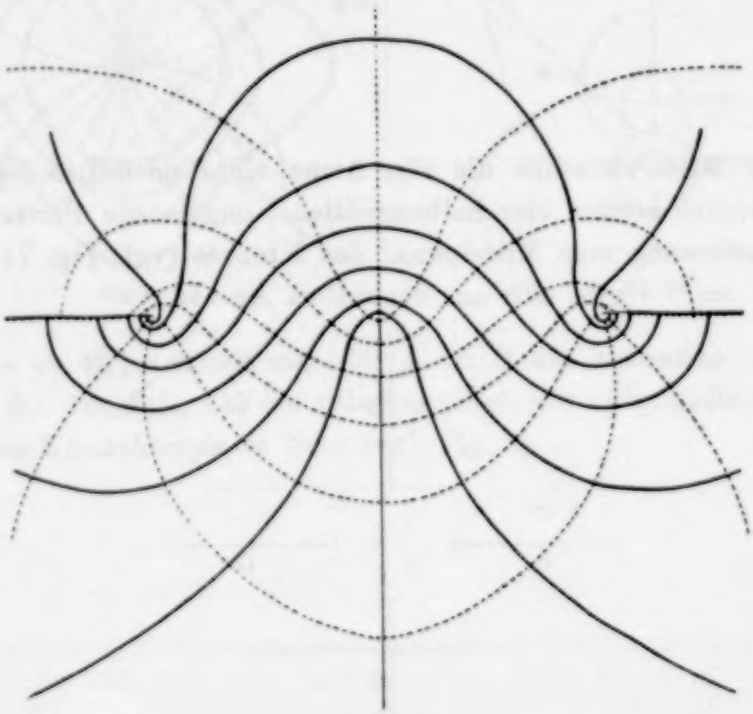


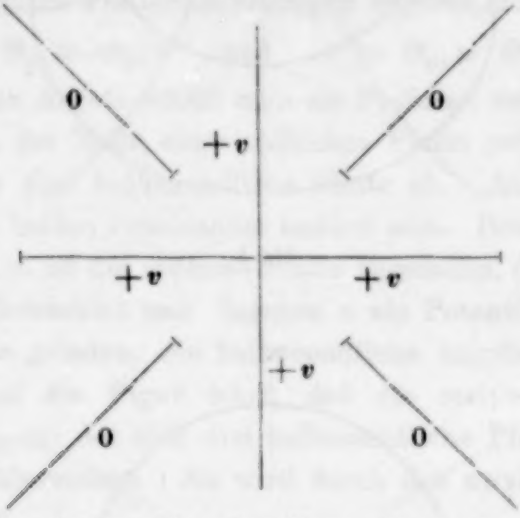
Fig. 6.

Für $u = \text{const}$ und $v = \text{const}$ als Potentiallinien erhält man das gleiche Bild. Die beiden Platten, die in gleicher Ebene liegen, sind entgegengesetzt gleich geladen; die dritte ist ungeladen (vgl. Fig. 6).

Als Abschluß seien noch vier Kraftlinienbilder genannt, die man erhält, wenn man in einigen der genannten Ansätze $k = 0$ oder $k' = 0$ werden läßt. Setzt man in $z = \Theta_{31} w$ $k' = 0$, so erhält man folgende Plattenanordnung:

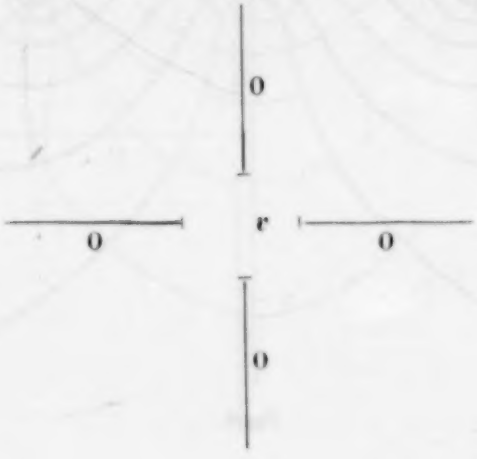
Zwischen zwei halbunendlichen, entgegengesetzt gleich geladenen Platten liegt ein ungeladener Stab. Das Potential- und Kraftlinienbild wird durch die Siebeckschen Kurven dritter Art (l. c.) dargestellt.

In dem Ansatz $z^2 = \Theta_{31} w$ erhält man für $k = 0$:



In die Mitte zwischen die vier Arme eines unendlich großen, geladenen Kreuzes greifen vier halbunendliche, ungeladene Platten, alle in gleicher Entfernung vom Mittelpunkt des Kreuzes (vgl. Fig. 7).

Für $k' = 0$ ergibt sich aus demselben Ansatz:



Vier halbunendliche, ungeladene Platten sind symmetrisch um einen geladenen, unendlich langen Stab gelagert (vgl. Fig. 8).

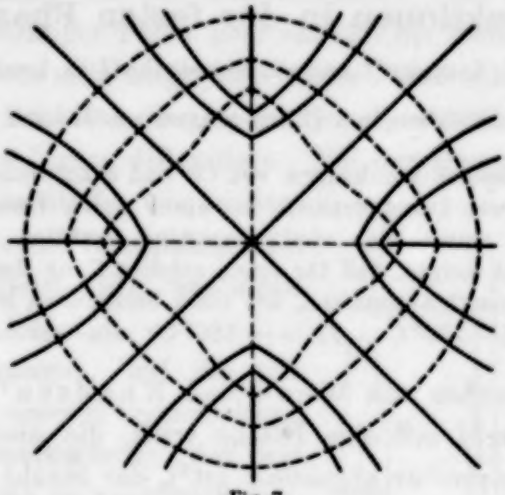


Fig. 7.

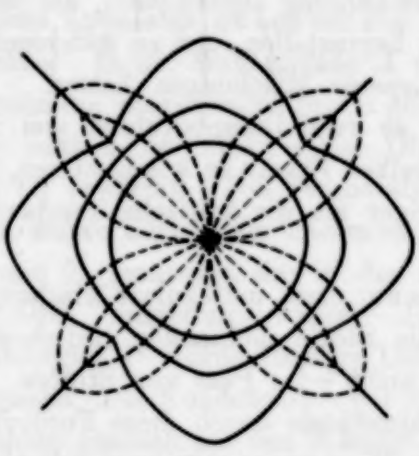


Fig. 8.

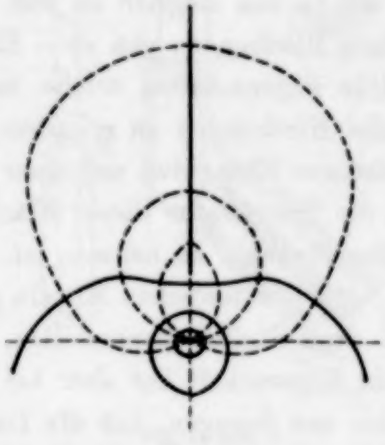


Fig. 9.

Aus $z = \Theta_{31}^2 w$ erhält man für $k' = 0$ das Potential- und Kraftlinienbild für den Fall, daß ein geladener Stab vor einer halbunendlichen, ungeladenen Konduktorplatte liegt (vgl. Fig. 9).

Über eine Methode der Untersuchung von chemischen Reaktionen in der festen Phase.

Von **N. Semenoff** und **A. Schalnikoff** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1926.)

Es wurden äußerst disperse Mischungen von Cd und S untersucht, die sich bei der Kondensation von zwei Dampfstrahlen an einer durch flüssige Luft gekühlten Fläche bildeten. Es wurde eine explosionsartige Reaktion zwischen Cd und S beobachtet, wobei sich zeigte, daß für einen solchen Gang der Reaktion die Oberfläche, wo die Kondensation stattfand, bei einer bestimmten kritischen Temperatur (-130^0 C $> T_k >$ -180^0 C) sein mußte.

Aus den Versuchen von Wood und Knudsen[1]) ist bekannt, daß wenn ein Dampfstrahl auf eine Fläche trifft, die niedriger als bis auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt ist[2]), der Strahl vollkommen kondensiert. Unter diesen Bedingungen ist keine Reflektion zu bemerken. Es schien uns möglich zu sein diese Erscheinung auszunutzen, um molekulare Mischungen von zwei Elementen herzustellen, und zu untersuchen, welche Eigenschaften solche äußerst disperse Mischungen hatten. Um solche Mischungen zu erhalten, genügt es zwei Dampfstrahlen von verschiedenen Elementen auf einer und derselben Fläche zu kondensieren, wobei die Temperatur dieser Fläche niedriger als die kritische Temperatur beider Strahlen zu nehmen ist.

Mit gewöhnlichen Mitteln gelingt es nur dann, molekulare Mischungen von zwei Stoffen herzustellen, wenn die Stoffe ineinander löslich sind. Diese Eigenschaft hat aber bei weitem nicht jedes Paar von Stoffen. Es schien uns dagegen, daß die Dampfstrahlmethode durch diese Forderung nicht eingeschränkt wird und molekulare Mischungen von zwei beliebigen Stoffen erhalten läßt. Es würde folgendlich möglich sein, mittels dieser Methode Stoffe mit ganz neuen unbekannten Eigenschaften zu bekommen, wenigstens in dem Temperaturintervall, wo die Mischung noch amorph bleibt. Kann die Mischung überhaupt nicht amorph sein, so ist sie jedenfalls in hohem Maße dispers. Es wäre interessant zu untersuchen, wie sich die Rekristallisation in ihr vollzieht, was einen tiefen Einblick in das Verhalten der Moleküle in festen Stoffen, insbesondere hinsichtlich

---

[1]) Ann. d. Phys. **50**, 472, 1916; Phil. Mag. (6) **32**, 365, Oktober 1916.

[2]) Dies ist die genannte kritische Temperatur, die von der Dichte des Dampfstrahles abhängt. Y. Chariton und N. Semenoff, ZS. f. Phys. **25**, 287, 1924, Heft 4/6; J. Estermann, ZS. f. Elektrochem. **31**, 441, August 1925, Nr. 8.

ihrer Diffusion geben könnte. Nimmt man zwei Stoffe, die eine chemische Affinität haben, so kann die Dampfstrahlmethode dazu dienen, den Gang der Reaktionen in der festen Phase zu klären, wobei die Bedingungen hier ebenso rein sind, wie bei Gasreaktionen. Bei den Reaktionen in flüssiger oder gasförmiger Phase geht nämlich die Reaktion in der ganzen Masse des Stoffes vor sich, wogegen in fester Phase selbst bei sehr inniger Vermengung die Reaktion immer an den Kontaktflächen beginnt und von ihr aus in das Innere diffundiert. Bei der Dampfstrahlmethode dagegen reagieren die Stoffe, wie in dem Falle von Gasen und Flüssigkeiten, im ganzen Volumen gleichzeitig, was einen wichtigen Vorteil bildet.

Die Erscheinungen, auf die wir schon am Anfang unserer Untersuchung stießen, sind so merkwürdig, daß wir uns entschlossen, sie zu veröffentlichen.

Die Konstruktion des von uns benutzten Apparates ist aus der Fig. 1a zu ersehen. In die Seitengefäße A und B wurden die reagierenden Stoffe gebracht nnd mittels der elektrischen Öfen O_1 und O_2 erwärmt. Die Temperatur der Öfen wurde mittels der Thermoelemente T_1 und T_2 gemessen, die in das Innere der Öfen eingeführt waren. In das Probierglas P wurde flüssige Luft eingegossen. Die Kondensation der Dampfstrahlen geschah auf den Wänden dieses Probiergefäßes [1]).

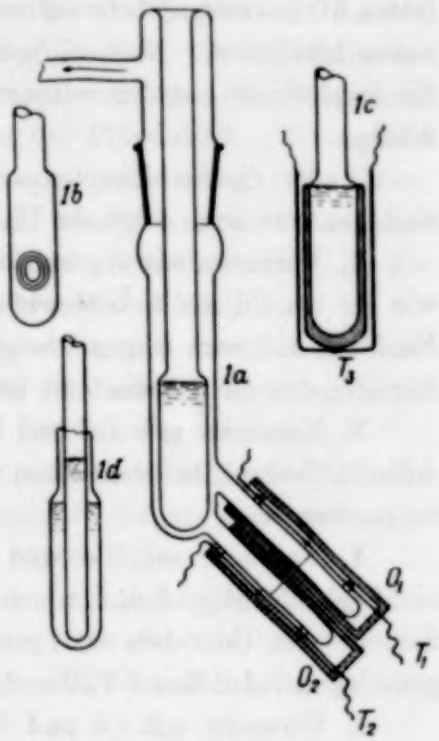


Fig. 1a, b, c, d.

Für die anfänglichen Experimente wurden die Elemente Cd und S gewählt, wobei S in das untere Gefäß A und Cd in das obere B gebracht wurde.

Der Versuch wurde folgendermaßen durchgeführt: der Ofen A wurde bis ungefähr 120° C so lange erwärmt, bis sich auf dem Probierglas P ein deutlicher weißer Niederschlag von Schwefel bildete. Dann wurde, ohne den Ofen A auszuschalten, der Ofen B erwärmt (bis etwa 230° C), bis sich auf dem Probierglas in dem durch den äußeren Kreis (Fig. 1b)

[1]) Der Apparat wurde mittels eines Aggregates von Dampfstrahl-Kondensationspumpen bis zu einem Druck von $< 10^{-5}$ mm evakuiert.

begrenzten Gebiete ein brauner Niederschlag des Schwefel-Cadmiumgemisches bildete. Ungefähr 5 Minuten nachdem der Ofen mit Cd in Gang gesetzt worden war, nahm der Niederschlag eine dunkelbraune Tönung an. Dann, nach einigen Sekunden, verschwand plötzlich der ganze Niederschlag innerhalb einer Kreisfläche, deren Zentrum dem Cadmiumofen ungefähr gegenüberliegt (im folgenden wollen wir diese Erscheinung Explosion nennen). Die nächste Explosion geschah in einer Kreiszone, deren innerer Rand mit dem äußeren Rande der oberen Kreisfläche zusammmenfällt (vgl. Fig. 1 b). Die weiteren Explosionen folgten in kurzen (etwa 10 Sekunden) Intervallen aufeinander und sind in weiteren Kreiszonen lokalisiert. Nach einiger Zeit verliert die Erscheinung an Schärfe, die Explosionen werden seltener und die Zonen geometrisch minder regelmäßig.

Außer diesem Hauptexperiment, das mehrmals wiederholt wurde, sind von uns noch folgende Untersuchungen ausgeführt worden.

1. Versuche mit Na und S, die zu denselben Erscheinungen führten, wie sie bei Cd und S beobachtet wurden. Das Arbeiten mit Na hat den Nachteil, daß man wegen des geringeren Sättigungsdruckes des Natriumdampfes den Ofen bedeutend höher erhitzen muß als bei Cd.

2. Versuche mit Cd und $CdCl_2$ (zwei Stoffe, die keine chemische Affinität haben), bei denen von den oben erwähnten Erscheinungen nichts zu merken war.

3. Versuche mit Cd und S, bei welchen die Öfen nacheinander, nicht gleichzeitig, funktionierten. Es wurde abwechselnd eine dünne Schicht von Cd (etwa 0,01 mm dick) und eine dünne Schicht S niedergeschlagen. In diesen Fällen fehlten die Explosionen.

4. Versuche mit Cd und S, bei denen die Oberfläche des Probierglases teilweise mit Picein bedeckt war. War diese Schicht einige Hundertstel Millimeter dick, so wurden dieselben Erscheinungen beobachtet wie bei Glas. Erreichte die Schicht aber die Dicke von 0,5 mm, so blieben die Explosionen aus.

5. Versuche mit Cd und S, bei denen die Oberfläche des Probierglases teilweise mit Picein bedeckt war. Die Explosionen geschahen gleichzeitig auf der Oberfläche des Glases und des Piceins, jedoch war der Durchmesser der Kreiszonen auf dem Picein kleiner als auf der Glasoberfläche.

6. Versuche mit Cd und S, bei denen auf das Probierglas eine massive Kupferröhre aufgesetzt war, deren Temperatur mittels des Thermoelementes T_3 gemessen wurde. Während des ganzen Versuches wurde

die Kupferröhre mittels flüssiger Luft bis $\sim -180^0$ C gekühlt. In diesem Falle war der Gang der Erscheinung ein wesentlich verschiedener. Nachdem beide Öfen in Gang gesetzt waren, wuchs die braune Schicht während eines Zeitraumes von etwa 30 Minuten. Erst dann erfolgte die Explosion, die wie früher in einer Kreiszone lokalisiert war. Weitere Explosionen wurden bei den zwei Versuchen, die ausgeführt worden waren, nicht beobachtet, obgleich die beiden Öfen noch 30 Minuten lang geheizt wurden. Das Probierglas mit der auf ihm befestigten Kupferröhre ist in der Fig. 1c dargestellt.

7. Versuche mit Cd und S, bei denen das Probierglas mit Aceton gefüllt wurde, das durch Eingießen von flüssiger Luft bis zum Schmelzpunkt abgekühlt war (-95^0 C). Die oben beschriebenen Erscheinungen blieben vollkommen aus. Wie die Abkühlung der Flüssigkeit in diesem und in den folgenden Versuchen bewerkstelligt wurde, ist in der Fig. 1d zu sehen.

8. Versuche mit Cd und S, bei denen in das Probierglas Pentan eingegossen wurde, das mittels flüssiger Luft bis zum Schmelzpunkt abgekühlt war ($\sim -130^0$ C). Die Explosionen fehlten auch hier.

Obgleich diese Versuche nur das Ziel hatten, sich etwas in dem unbekannten Gebiet zu orientieren, erlauben sie, unserer Meinung nach, einige Schlüsse über den Mechanismus der Erscheinung zu ziehen.

Sowohl der Verlauf der Erscheinung selbst als auch die Versuche 1 und 2 zeigen, daß wir es hier aller Wahrscheinlicheit nach mit einer explosionsartigen Reaktion von Cd und S zu tun haben.

Aus dem Versuch 3 folgt, daß für den explosionsartigen Gang der Reaktion eine äußerst disperse Vermischung von Cd und S nötig ist. Diese letzte Bedingung wird nicht erfüllt, wenn Cd und S selbst in sehr dünnen Schichten aufeinandergelagert sind.

Augenscheinlich ist eine explosionsartige Reaktion zwischen Cd und S nur dann möglich, wenn die Temperatur der Mischung eine bestimmte kritische Temperatur T_k überschreitet. Wenn die Oberfläche der kondensierten Schicht diese kritische Temperatur T_k erreicht, kann sich die Reaktion auf Kosten der Wärmemenge, die sich bei dieser Reaktion entwickelt, weiter von selbst ins Innere verbreiten. Diese kritische Temperatur liegt zwischen $(-130 + A)^0$ und $(-180 + A)^0$, wo A die Temperaturdifferenz ist, die zwischen der inneren und äußeren Oberfläche des Probierglases besteht. Ist nämlich die Temperatur der Oberfläche höher als $(-130 + A)^0$, so sind, dem Versuch 8 entsprechend, keine Explosionen zu merken. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem ununterbrochenen Gang der Reaktion zu tun. Ist die Temperatur der äußeren

Oberfläche des Probierglases $(-180+A)^0$, so bekommt man Explosionen nur bei einer bestimmten Dicke der kondensierten Schicht, bei einer solchen nämlich, bei der die Temperatur der Oberfläche der Schicht $(-180+A+Xd)^0$ gleich T_k wird[1]).

Der vierte Versuch zeigt, daß wenn auf das Probierglas eine schlecht wärmeleitende Schicht (Picein) von beträchtlicher Dicke aufgetragen ist, die Explosionen fehlen. In diesem Fall ist die Temperatur der Oberfläche der aufgetragenen Schicht gleich $(-180+A')^0$, wo $A' > A$ ist, und um so größer ist, eine je dickere Schicht man aufträgt. Ist im Falle von Picein die Schicht 0,5 mm dick, so muß, da die Explosionen fehlen, $(-180+A')^0$ größer als T_k sein.

Bei dem Versuch 6, wo auf das Probierglas eine Kupferröhre aufgesetzt war, wird wegen der guten Wärmeleitfähigkeit der Röhre sowohl die bei der Kondensation ausgeschiedene als auch die unmittelbar von dem Ofen ausgestrahlte Wärmemenge viel intensiver weggeleitet, als wenn die Kondensation unmittelbar auf Glas geschieht. Tatsächlich wurde während des Versuches keine merkliche Erwärmung der Röhre beobachtet. Erst bei beträchtlicher Dicke der kondensierten Schicht kann deren Oberfläche die kritische Temperatur T_k erreichen, d. h. die Explosionen können beginnen, wie es auch tatsächlich beobachtet wurde.

Es muß noch erklärt werden, weshalb die Reaktion jedesmal nur einen Teil der Schicht ergreift, der die Form einer Ellipse oder eines elliptischen Ringes hat. Es möge die Schicht ihre größte Dicke irgendwo dem Cadmiumofen gegenüber haben. Nach den Seiten fällt die Dicke der Schicht in radialer Richtung allmählich ab. Die Reaktion beginnt dort, wo die Dicke am größten ist. Hier hat die Oberfläche die höchste Temperatur. erstens, weil eben an diesem Ort die Schicht ihre größte Dicke erreicht, zweitens, weil hier der Dampfstrahl am dichtesten ist. Die Reaktion verbreitet sich nun auf Kosten der Reaktionswärme weiter, sowohl in das Innere der Schicht als auch radial nach den Seiten. Gleichzeitig mit dem Beginnen der Reaktion entsteht aber ein Wärmeabfluß durch die Wände des Probierglases. Ist nun die Reaktion so weit radial fortgeschritten, daß wegen der geringeren Dicke der Schicht die ausgeschiedene Wärmemenge so klein wird, daß sie diesen Wärmeabfluß nicht mehr zu kompensieren vermag, so kann sich die Reaktion nicht weiter verbreiten. Sie muß bei einer bestimmten Dicke der Schicht zum Stillstand kommen. Die elliptischen Grenzlinien der von der Reaktion

[1]) Die Temperaturdifferenz zwischen der inneren und äußeren Oberfläche der kondensierten Schicht Xd schätzen wir der Dicke der Schicht d proportional.

ergriffenen Fläche sind folglich Linien gleicher Dicke, die durch die Konstruktion des Apparates bedingt werden.

Nach der ersten Explosion wird die zweite nur dann möglich, wenn sich am inneren Rande der unbeschädigten Schicht ein Niederschlag von solcher Dicke gebildet hat, daß die Temperatur der Oberfläche T_k erreicht. Dann beginnt die zweite Explosion, die die in einer elliptischen Ringfläche enthaltene Schicht zerstört usw.

Es muß betont werden, daß T_k gar nicht die Temperatur sein muß, bei der kein einzelnes Molekül von Cd mit einem Molekül von S reagieren

Fig. 2.

Fig. 3.

kann. Ganz gewiß reagieren einzelne Moleküle miteinander auch bei bedeutend niedrigeren Temperaturen. Damit aber diese Reaktion in eine Explosion übergehen kann, ist es nötig, daß eine bestimmte nicht zu kleine Anzahl von Molekülen n_k in der Volumen- und Zeiteinheit die Fähigkeit haben, miteinander zu reagieren. Diese Zahl n_k wird bei der Temperatur T_k erreicht, die deshalb auch als kritische Temperatur gelten kann.

Da unsere Versuche einen vorläufigen Charakter tragen, behaupten wir keinesfalls, daß der oben besprochene Mechanismus unbedingt richtig ist. Wir wollten nur eine mögliche Erklärung der Erscheinung geben.

Nachtrag.

Nachdem schon die Arbeit zum Druck abgesandt war, versuchten wir eine Kino-Aufnahme des ganzen Experimentes auszuführen. Es zeigte sich, daß selbst wenn die Aufnahme mit normaler Geschwindigkeit (16 in einer Sekunde) geschah, der Explosionsvorgang nicht in einzelne Etappen zerlegt werden konnte. Dies gibt die obere Grenze für die Dauer der Explosion.

Wir führen hier zwei von den Aufnahmen an: 1. Das Aussehen der mit Schwefel-Cadmiumgemisch bedeckten Glasoberfläche vor der Explosion. 2. Das Aussehen derselben Oberfläche nach einigen Explosionen. Auf der Aufnahme ist der Moment erfaßt, wo die aufeinanderfolgenden sich vom Zentrum ausbreitenden Explosionen sich zu wiederholen beginnen. Der innere Ring entspricht einer späteren Explosion als der äußere.

Dem Chef der Technischen Sektion des Photo-Kino-Technikums, M. S. Zipkin, und dem Operator M. W. Bachwalow, die uns die nötigen Materialien zur Verfügung stellten und die Aufnahme ausführten, sind wir mit innigstem Dank verpflichtet.

Leningrad, Mai 1926.

Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Sprachlaute und Instrumentalklänge.

Von **C. Stumpf** in Berlin.

(Eingegangen am 21. Juli 1926.)

Die Analyse gesungener Vokale durch mit- und nachschwingende Stimmgabeln lieferte Tabellen ihrer Teiltöne, deren relative Stärken geschätzt wurden. Durch Systeme von Interferenzröhren wurden sodann die Vokale ab- und aufgebaut. Dieses Verfahren ließ sich auch auf geflüsterte Vokale und auf Konsonanten anwenden. Es lehrte Genaueres über die entscheidenden Frequenzzonen. Endlich wurden die stimmhaften Vokale durch Kombinationen völlig einfacher, ihrer Stärke nach regulierbarer Töne nachgebildet. Die gleichen Methoden wurden auch auf Instrumentalklänge angewandt.

Einer Anregung aus physikalischen Kreisen folgend, versuche ich im nachstehenden, aus den Ergebnissen experimentell-phonetischer Studien, die mich viele Jahre beschäftigten[1]), das in physikalischer Hinsicht Wesentlichste herauszuheben.

Bekanntlich kommen nach Helmholtz die Vokale dadurch zustande, daß aus dem durch die Stimmlippen erzeugten obertonreichen Klange einzelne harmonische Teiltöne durch die Resonanz des darauf eingestellten Mundraumes verstärkt werden. Diese „charakteristischen Töne" besitzen für jeden Vokal eine feste, von der Höhe des Grundtones unabhängige Höhenlage. Im letzteren Punkte stimmte ihm Hermann zu, der für diese Töne den zweckmäßigen Ausdruck „Formanten" und für ihre genaue Bestimmung mit großem Erfolge die phonophotographische Methode einführte. Aber er dachte sich durch den im Rhythmus des Grundtones intermittierenden Luftstrom den Mundraum nach Art einer Pfeife angeblasen und die Formanten der Regel nach unharmonisch zum Grundton. In der Zeit, als meine Untersuchungen begannen (1913), erschien den meisten diese Prinzipienfrage noch unentschieden; aber auch in bezug auf die Bestimmung der Formanten gingen die zahlreichen, namentlich nach graphischen Methoden angestellten Untersuchungen in einer so entmutigenden Weise (bis zu drei Oktaven) auseinander, daß Sprachforscher vielfach die akustisch gerichtete Phonetik für hoffnungslos ansahen und die Definition der Sprachlaute lediglich auf die Beschreibung

[1]) Nach vorläufigen Mitteilungen in den Sitzungsberichten der Preußischen Akademie seit 1915 sowie in den „Beitr. z. Anatomie ... des Ohres ..." von Passow und Schaefer seit 1919 ist ein zusammenfassendes Werk: „Die Sprachlaute. Exp.-phon. Unters. Mit Anhang über Instrumentalklänge", soeben im Verlage Julius Springer, Berlin, erschienen.

der Kiefer- und Zungenstellungen gründeten. Das Hauptergebnis meiner Studien ist aber ebenso wie das der gleichzeitigen, auf ganz anderen Wegen erfolgten Arbeiten des amerikanischen Physikers D. C. Miller die volle Bestätigung der Helmholtzschen Grundanschauung. Ja, es kann nunmehr auch die Lage der Formanten im einzelnen als hinreichend festgestellt gelten, und selbst in dieser Hinsicht entfernen sich unsere Bestimmungen nicht allzusehr von den Helmholtzischen.

Zur Analyse bediente ich mich zweier Methoden, die möglichst direkte Aufschlüsse versprachen: 1. der Resonanz von Stimmgabeln, 2. des Ausschlusses von Teiltönen durch Interferenz.

Die reichen Gabelsammlungen des Berliner psychologischen Instituts und der Hochschule für Musik veranlaßten mich, es zuerst mit der Resonanzmethode zu versuchen, die in dieser Form bisher nicht genügend ausgenutzt wurde. In der Abhandlung „Über die Ermittlung von Obertönen", Wied. Ann. 57, 1896, hatte ich gezeigt, daß eine Stimmgabel stets nur auf einen Ton von gleicher oder nahezu gleicher Schwingungszahl resoniert, niemals aber (im Sinne der von Wheatstone behaupteten und immer noch gelegentlich vertretenen „multiplen Resonanz") auf einen Ton, zu dem sie sich als ganzzahliges Multiplum verhält. Daher kann dieses Mitschwingen als sicheres Kennzeichen eines bestimmten, in einem Klange enthaltenen Teiltones dienen. Gute Gabeln auf Resonanzkästen, von c^4 bis c^5 auch ohne solche, sind so empfindlich, daß sie schon bei einer raschen Bewegung durch die Luft zum Tönen kommen. Ihre Resonanzbreite kann allerdings, wenn sie durch eine kräftige menschliche Stimme erregt werden, eine Halbtonstufe erreichen. Der große Vorteil dieses Verfahrens gegenüber früheren Resonanzmethoden besteht darin, daß die Gabeln nachschwingen, und so der bezügliche Teilton isoliert zu Gehör gebracht wird. Auf diesem Wege fand sich, daß die Teiltöne viel höher hinaufreichen, als es Hermann und seine Schule glauben wollten, daß auch die dunklen Vokale in der Nähe des Singenden noch Teiltöne bis in die 4-gestrichene Oktave enthalten können (was kürzlich auch F. Trendelenburg auf graphischem Wege bestätigte), daß der Grundton keineswegs der stärkste Teilton zu sein braucht, daß seine Stärke von U über O nach A regelmäßig ab- und dann von A über E nach I wieder zunimmt, daß endlich nur harmonische Teiltöne vorhanden sind. In letzterer Beziehung kann die Resonanzbreite zunächst zu Täuschungen führen. Wenn man aber den Punkt stärkster Resonanz für eine bestimmte Gabel aufsucht, entspricht er doch immer einem ganzzahligen Multiplum des Grundtones.

Die Stärkegrade wurden nur subjektiv geschätzt, indem ich fünf Hauptstufen, dazwischen aber oft auch halbe und Viertelstufen unterschied, ein Verfahren, das roh erscheinen müßte, wenn der letzte Zweck dieser Untersuchungen physikalische Messungen wären, nicht aber, wenn man bedenkt, daß Vokale, wie Klänge überhaupt, als solche nur in unserer Empfindung existieren, und daß die physiologischen Intensitäten durchaus nicht den physikalischen proportional gesetzt werden können, daß ferner auch Helmholtz, Auerbach, Bosanquet u. a. sich gerade

Resonanzmethode. Grundton $c^1 = 256$ Schw.

16	c^5	1	$4^1/_2$	$13^1/_2$	14	$6^1/_2$
15	h^4	$^1/_2$	10	16	16	11
14	$\bar{b}^4$	$1^1/_2$	15	21	28	27
13	$\bar{a}^4$	$3^1/_2$	18	33	41	45
12	g^4	12	28	56	54	62
11	$\overline{fis}^4$	11	40	62	65	66
10	e^4	18	27	54	70	56
9	d^4	17	19	33	66	56
8	c^4	15	12	26	62	42
6	g^3	14	20	54	46	31
5	e^3	15	25	80	39	21
4	c^3	26	39	88	49	28
3	g^2	108	108	132	72	48
2	c^2	84	130	92	90	56
1	c^1	118	94	72	78	100
		U	O	A	E	I

bei Resonanzbestimmungen mit solchen subjektiven Stärkekategorien beholfen haben. Auf diese Art erhielt ich bei den auf c, c^1, c^2 (gelegentlich auch auf f^1 und g^1) gesungenen Vokalen Tabellen für die Stärkeverhältnisse fast aller Teiltöne bis zu c^5. In diesen Tabellen treten Maxima auf bestimmten absoluten Tonhöhen auf, die von der Höhe der Grundtöne im wesentlichen unabhängig sind. Bei Grundtönen oberhalb c^2 finden sich aber fortschreitende Alterationen der ganzen Struktur. Es folge hier eine verkürzte Übersicht der Teiltöne der auf dem Grundtone c^1 gesungenen Vokale. Die erste Spalte gibt die Ordnungszahlen der Teiltöne. Die Zahlen der Tabelle sind Mittelwerte der an sechs Versuchspersonen für die betreffenden Teiltöne gefundenen Stärken.

Die Schwankungen um 1 bis 2 Einheiten haben keine Bedeutung, wohl aber die größeren Zahlenbewegungen und die stärkeren relativen Maxima. Welche Bedeutung diesen zukommt, läßt sich allerdings aus

solchen Tabellen ebenso wie aus denen der graphischen Methodik zunächst noch nicht erkennen. Erst die Interferenzanalyse (siehe unten) gibt darüber Aufklärung.

Sehr brauchbar erweist sich das Resonanzverfahren auch für die Untersuchung der individuellen Stimmfärbungen und der Registerunterschiede. So gab ein A auf f^1 mit Bruststimme bei einem Heldentenor die ersten acht Teiltöne mit den relativen Stärken: 10, 20, 6, 10, 4, 6, 10, 2; dagegen im Falsett nur die ersten sechs mit den Stärken: 10, 12, 6, 3, $^1/_2$.

An zweiter Stelle wählte ich zur Analyse die Ausschließung von Teiltönen durch Interferenz (If.). Hierbei wurde das von Grützner eingeführte Verfahren benutzt. An der Schalleitung von der Tonquelle bis zum Ohre befinden sich seitliche Röhren mit Stempeln, die so eingestellt werden können, daß die Länge des Ansatzrohres eine Viertelwellenlänge des auszuschließenden Tones beträgt. Es standen 9 Systeme mit insgesamt 71 Seitenröhren zur Verfügung, die jeden Ton von Cis (70 Schw.) ab auszuschließen gestatteten. Hierbei waren allerdings zahlreiche Fehlerquellen zu berücksichtigen, besonders der Mitausschluß der ungeraden Multipla. Auch zeigte sich, daß bei Tönen über f^2 (700) die Röhrenweite Einfluß hatte auf die zur Auslöschung erforderliche Einstellung, und zwar in einem viel größeren Maße und in umgekehrter Richtung, als er nach den Kundtschen Regeln auftreten muß, also offenbar auf einem anderen Grunde beruhend. Um z. B. c^4 auszulöschen, muß bei einer Röhrenweite von 1 cm auf die Stempellänge 3,9 statt 4,1 cm, um c^7 auszulöschen, auf 0,3 statt 0,5 cm eingestellt werden, im letzteren Falle also auf eine Viertelwellenlänge, welche rechnungsmäßig dem a^7 entspräche [1]).

Der Mitauslöschung der ungeraden Multipla wurde dadurch Rechnung getragen, daß der Klang systematisch von oben her abgebaut, dann wieder durch Einschiebung der Röhren aufgebaut wurde. So erhielt ich

---

[1]) In der gemeinschaftlich mit v. Allesch veröffentlichten Abhandlung „Über den Einfluß der Röhrenweite usf." in Pässow-Schaefers „Beiträgen", Bd. 17 (1921), sind die Beobachtungen beschrieben, und ist eine Tabelle der korrigierten Einstellungen gegeben.

Der Grund der Abweichung dürfte nach F. Stumpf darin liegen, daß die aus der Seitenröhre zurückkommende Schwingung zwar an dem Punkte, wo die Seitenröhre in die Hauptröhre mündet, die zu erwartende entgegengesetzte Phase besitzt, sich aber in den Querschnitt der Hauptröhre weiterverbreitet und hier verschiedene Phasen annimmt.

durch zahlreiche Versuchsreihen auf den Grundtönen *C*, *Ges*, *c*, *ges*, c^1, ges^1, c^2 Tabellen der Veränderungen, von denen wieder nur die Aufbautabelle für c^1 zur Veranschaulichung mitgeteilt sei:

Interferenzmethode (Aufbau). Grundton c^1.

13	$\bar{a}^4$								I
12	g^4								ÜI
11	$\overline{fis}^4$						Ü	E	
10	e^4					Ä			Ü
9	d^4				Ö gut			ÖE	Üü
8	c^4				Ö	AoÄ	Üü	Öo	
7	$\bar{b}^3$				Öo				
6	g^3				Öo				
5	e^3			A gut		Ao		O	
4	c^3			A		OA			
3	g^2			Ao				Ou	
2	c^2		O	O	O	O		UO	
1	c^1	U	U	U	U	U	U	U	U
		U	O	A	Ö	Ä	Ü	E	I

Die erste Spalte gibt die Ordnungszahlen der Teiltöne, die sukzessiv durch Hineinschieben der beim Abbau herausgezogenen Röhrenstempel zum Grundton hinzukommen. Der Vokal entwickelt sich so nach und nach bis zu seiner vollen Bestimmtheit. Der Grundton für sich allein hat überall den gleichen Vokalcharakter, nämlich den U-artigen des einfachen Tones. Er zeigt nur Stärkeunterschiede, für welche sich in Hinsicht der fünf sogenannten Hauptvokale die oben erwähnte Regel bestätigte. Die Buchstabenzeichen Ao, OA usw. bedeuten Zwischenstufen. Die Horizontalstriche geben den Punkt an, wo die erste Spur des betreffenden Vokalcharakters auftaucht (Formantbeginn).

Die hellen Vokale (von Ö an) enthalten hier längere Frequenzbereiche, innerhalb deren bei Einschiebung der Röhren der Vokal unverändert bleibt, also keine oder nur ganz schwache und unwirksame Teiltöne hinzukommen. Bei den Resonanzversuchen, wo die Gabel direkt vor die Mundöffnung gehalten wird, zeigen sich diese Frequenzbereiche noch durch schwächere Töne ausgefüllt (siehe besonders I in der ersten Tabelle), während diese Töne offenbar in größerer Entfernung und am Ende einer längeren Röhre verschwinden, ohne daß aber der Vokal dadurch unkenntlich würde. Vielleicht hängt der Fernheitseindruck gerade mit solchen Unterschieden zusammen.

Aus der Gesamtheit der durch das If.-Verfahren gewonnenen Entwicklungsreihen läßt sich nun auch die Funktion der verschiedenen Teiltongruppen für die Vokalbildung erkennen. Man sieht z. B., daß die oberen Maxima der dunklen Vokale hier keine Rolle spielen (sie beeinflussen, wie F. Trendelenburg richtig bemerkt, nur die Stimmfarbe, nicht die Vokalfarbe), daß dagegen die der hellen durchaus ausschlaggebend sind. Bei diesen sind aber auch die tiefen Maxima (die bei den graphischen Methoden häufig allein auftreten) von erheblichem Einfluß. Diese Erfahrungen veranlaßten mich, Hermanns Ausdruck „Formant" im allgemeinsten Sinne für die ausschlaggebenden Regionen zu übernehmen, aber Haupt- und Nebenformanten zu unterscheiden, unter den letzteren wieder Ober- und Unterformanten. Formant schlechtweg ist mit Hauptformant gleichbedeutend. Ein Oberformant findet sich regelmäßig nur beim U (in der Gegend von $f^2 - g^2$, auch in den Resonanztabellen erkennbar). Unterformanten dagegen haben alle hellen Vokale (Ö, Ä, Ü, E, I), und zwar fallen sie mit den Formanten bestimmter dunkler Vokale zusammen. Die Formanten bestehen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nicht in einem einzigen charakteristischen Ton, sondern einer gewissen Zone von Teiltönen.

Als Teiltöne sind auch auf diesem Wege immer nur harmonische gefunden worden.

Ferner bestätigte sich die Alteration der Vokale von c^2 an: sie gleichen sich mit steigendem Grundton einander mehr und mehr an, nähern sich einem mittleren, A-ähnlichen Laut und sind auf c^3 schon so gut wie ununterscheidbar. Diese, den Musikern oft ganz unbekannte, aber schon von Hermann festgestellte, mit seiner eigenen Theorie freilich kaum vereinbare Tatsache wurde noch durch besondere statistische Versuche, zu denen die berühmte Opernsängerin Melanie Kurt mitwirkte, illustriert.

Mit der If.-Methode kann man auch Lücken- und Stichversuche machen, welche die Bedeutung der einzelnen Teiltöne und Teiltongruppen noch besser ins Licht setzen. So erwies sich z. B. für ein gewöhnliches mittelhelles deutsches A auf dem Grundton c^1 als wichtigster Teilton (Formantzentrum) g^2, mit dessen Ausschaltung A sofort in AO übergeht.

Aus den Tabellen für die oben genannten sieben Grundtöne folgt nun aber, daß die Formanten (ich spreche hier von „If.-Formanten" mit Rücksicht darauf, daß infolge der If.-Breite die realen Formanten bei Ab- und Aufbaureihen um 1 bis 2 Töne tiefer anzusetzen sind) mit steigender Höhe des Grundtones doch nicht absolut unveränderlich bleiben, sondern

ganz langsam in die Höhe rücken: ein Verhalten, das auch schon von einigen nach graphischen Methoden arbeitenden Forschern vermutet worden ist. So liegt die untere Grenze des If.-Formanten für A, d. h. der Punkt, bei dem die erste Spur des A-Charakters auftritt, für den Grundton *C* in c^2, für *c* in e^2, für c^1 in g^2, für c^2 in c^3. Ähnlich ist es mit den oberen Grenzen, d. h. den Punkten, wo der Vokal fertig und gut erscheint. Das Formantzentrum aber — worunter wir nicht das lokale, sondern das dynamische Zentrum, den wirksamsten Teilton innerhalb des Formanten, verstehen — variiert nur innerhalb engerer Grenzen, beim A z. B. zwischen g^2 und c^3. Innerhalb dieser Grenzen aber müssen sogar Rückungen stattfinden, wenn anders nur harmonische Teiltöne vorhanden sind. Es kann aber auch vorkommen, daß mit dem Aufsteigen des Grundtones das Formantzentrum vorübergehend sinkt. Wenn z. B. der Grundton von *b* nach d^1, also um eine große Terz, steigt, sinkt das Formantzentrum des A von b^2 auf a^2, gerade weil es innerhalb einer bestimmten absoluten Zone verbleiben und zum Grundton harmonisch sein muß.

Als dritte, in vieler Hinsicht entscheidendste Methode benutzte ich die Synthese aus einfachen Tönen. Dieser Weg ist seit Helmholtz' genialer Initiative ein halbes Jahrhundert lang, abgesehen von beachtenswerten Versuchen v. Wesendonks, so gut wie nicht mehr betreten worden. Dann haben gleichzeitig D. C. Miller und der Ver-

Synthesen. Grundton c^1.

g^5								1
e^5								1
c^5								1
$\bar{b}^4$								4
$\bar{a}^4$							2	4
g^4			1		2		2	3
$\overline{fis}^4$			4		3		4	4
e^4			4		3		6	4
d^4			4		5	3	7	2
c^4				4	5	3	0	0
$\bar{b}^3$				4	5	4	0	0
g^3			5	7	1	3	0	0
e^3		4	6	5	0	2	0	0
c^3		4	7	0	4	2	2	0
g^2	8	5	10	0	6	0	4	3
c^2	4	6	4	7	6	0	10	3
c^1	7	4	0	2	3	8	5	4
	U	O	A	Ö	Ä	Ü	E	I

fasser, ohne voneinander im geringsten zu wissen, das Unternehmen wiederholt. Soll es voll beweiskräftig sein, so müssen drei Forderungen erfüllt werden: es muß eine genügende Zahl einfacher Töne zur Verfügung stehen, ihre Stärkeverhältnisse müssen beliebig regulierbar sein, und die Naturtreue der Synthesen muß durch unwissentliche Versuche erhärtet werden, da der Experimentator selbst sich leicht über die Vollkommenheit seiner Produkte täuscht. Bei der im Berliner psychologischen Institut aufgebauten Einrichtung wurden 28 Pfeifen in gesonderten Leitungen durch Systeme von If.-Röhren von ihren Obertönen befreit, dann die für einen Vokal erforderlichen einfachen Töne durch eine Reguliervorrichtung (Zusammendrücken von Schlauchstücken) auf die erforderlichen Stärkeverhältnisse gebracht, endlich die Leitungen vereinigt zum Ohre geführt. Es wurden so unsere deutschen acht Vokale auf c, c^1, g^1, c^2 dargestellt. Hier seien wieder nur die Synthesen auf c^1 angeführt (s. o.). Die Zahlen bedeuten die geschätzten Tonstärken. Die kleinen Ziffern beim A beziehen sich auf Teiltöne, die man in geringer Stärke hinzufügen kann, die aber den Vokal nicht mehr merklich verbessern. In größerer Stärke verderben sie ihn. Sie entsprechen dem oberen Maximum in den Resonanztabellen.

In diesen Zusammensetzungen erschienen die Vokale meinem eigenen Ohre besonders charakteristisch. Aber die zahlreichen Versuche ergaben auch zahlreiche kleinere Modifikationen im einzelnen; nur die Grundstrukturen blieben sich gleich. Auch bei den unwissentlichen Versuchen, wo die Leitung in ein benachbartes Zimmer verlängert werden mußte, waren solche Modifikationen erforderlich. Man darf ja nicht vergessen, daß auch die natürlichen Vokale bei verschiedenen Sprechern und in verschiedenen Entfernungen oder Stärken bedeutenden Modifikationen unterliegen, ohne daß sie ihre Verständlichkeit einbüßen. Die synthetischen Vokale wurden bei den unwissentlichen Versuchen stets sogleich erkannt und häufig sogar als besser gegenüber den natürlichen beurteilt, da diese durch die Röhrenleitung immerhin etwas leiden müssen.

Mit dieser Einrichtung war nun auch die Frage nach der Notwendigkeit oder Zulässigkeit unharmonischer Teiltöne in Vokalen zu beantworten. Zu diesem Zwecke wurden Pfeifen verstimmt oder anders gestimmte eingefügt. Bei Teiltönen von hoher Ordnungszahl entsteht tatsächlich keine Schädigung, wenn ein harmonischer durch einen unharmonischen ersetzt wird. Bei den tiefen hingegen wird der Klang nicht bloß musikalisch verdorben, sondern auch sein Vokalcharakter geschädigt, besonders darum, weil der Grundton wesentlich auf Verstärkung

durch Differenztonbildung benachbarter Obertöne angewiesen ist, welche nur bei einer harmonischen Teiltonreihe zustande kommt, während bei unharmonischen Obertönen Differenztöne auftreten, die nicht mit dem Grundton zusammenfallen und zumeist auch Schwebungen in den Gesamtklang bringen. Daß der Grundton objektiv meistens schwach, oft gar nicht vorhanden ist, hat auch die Fourier-Analyse immer schon ergeben, und manche sind dadurch sogar an der Brauchbarkeit dieses Verfahrens irre geworden. Aber er erlangt eben erst als subjektiver Differenzton seine volle Stärke.

Auch die Registerunterschiede und andere Stimmodifikationen, Nasallaute usw. ließen sich durch die synthetische Einrichtung wiedergeben. Ferner wurde sie benutzt, um die gegenseitige physiologische Beeinflussung einfacher Töne hinsichtlich ihrer Stärke zu untersuchen; eine wichtige Frage, die neuerdings von Wegel und Lane vorzüglich bearbeitet wurde. Ich habe schon 1890 (Tonpsychologie, Bd. II, S. 228) hervorgehoben, daß höhere Töne mehr durch gleichzeitige tiefere geschädigt werden als umgekehrt. Die genannten Autoren haben dies quantitativ mit Schwellenbeobachtungen verfolgt und sehr interessante Gesetzmäßigkeiten gefunden. Meine gegenwärtige Fragestellung betraf aber nicht bloß die Unterdrückung eines Tones, sondern auch seine bloße Schädigung durch einen anderen. Die Beobachtungen bedürfen freilich noch sehr der Weiterführung. Aber als allgemeinstes Ergebnis dieser wie der amerikanischen Untersuchung läßt sich wohl aussprechen, daß in einem Gesamtklange die physiologischen Intensitäten der Teiltöne sich gegenüber den physikalischen zugunsten der tieferen Komponenten verschieben.

Auch Miller hat seine Synthesen mit 32 gedackten Pfeifen ausgeführt, und sie scheinen gleichfalls gut gelungen zu sein. Doch enthalten gedackte Pfeifen meiner Erfahrung nach immer eine recht merkliche Duodezime. Auch ist die Stärkeregulierung durch verschiedene Windzufuhr unzweckmäßig, weil immer die Tonhöhe mit verändert wird, weshalb er für jeden Vokal ein besonderes Pfeifensystem gebrauchte. Daher erscheint mir die obige Einrichtung als die bisher einwandfreiste. Übrigens stimmen Millers Resultate wie bei den Analysen so auch bei den Synthesen mit den meinigen in bezug auf die Bestimmung der Formanten und der ganzen Vokalstrukturen in höchst erfreulicher Weise überein.

Unter den allgemeinen Fragen, die sich auf Grund der experimentellen Ergebnisse erheben, steht an der Spitze die nach den

letzten Erklärungsgründen für die Klangfarbenunterschiede, die wir als Vokalfarben bezeichnen. Man wird nicht umhin können, mit W. Koehler auch schon den einfachen Tönen gewisse Vokalfarben zuzuerkennen, wenn ich auch seinen näheren Bestimmungen über die in dieser Hinsicht „ausgezeichneten Punkte" der Tonlinie, die genau in Oktaven übereinanderliegen sollen, nicht zustimmen kann. Physikalisch können sich nun freilich Sinusschwingungen nur noch durch ihre Länge und Höhe voneinander unterscheiden. Dennoch besitzen die entsprechenden Tonempfindungen mehr als zwei Dimensionen oder Attribute. Mit der Höhe verändert sich z. B., wenngleich nicht immer in demselben Maße, das Volumen [was Waetzmann[1]) hypothetisch auf die nach der Höhe abnehmende Breite der erregten Zone in der Basilarmembran zurückführt]. Und so gibt es auch noch eine weitere Variable: die Tonfarbe. Es legt sich gleichsam (phänomenologisch gesprochen) über die Tonlinie ein Tonfarbenspektrum, das bei isolierten einfachen Tönen im allgemeinen nur schwach ausgeprägt ist, dessen physiologische Unterlagen (die Farbvalenzen) aber in ihrem Zusammenwirken zu den so markanten Vokalunterschieden führen. Die hierbei maßgebenden Gesetzlichkeiten suchte ich in bestimmte Formen zu fassen.

Von hier aus dürfte sich auch die vielumstrittene Definition des Unterschiedes zwischen Vokalen und Konsonanten am füglichsten ergeben. Vokale sind farbige, Konsonanten farblose Sprachlaute. Aber der Unterschied ist nicht scharf, und manche sog. Konsonanten wie L lassen sich richtiger den Vokalen zuzählen. Untunlich ist es, den Unterschied durch den der Töne und Geräusche zu definieren, da ja Vokale ebenso wie Konsonanten in Geräuschform, als geflüsterte, vollkommen deutlich ausgesprochen werden können. Noch unangemessener freilich wäre es, mit Donders und zahlreichen späteren sogar die gesungenen und stimmhaft gesprochenen Vokale unter die Geräusche zu rechnen.

Bei der Definition des Geräuschbegriffes selbst gilt es, den physikalischen, physiologischen und psychologischen Standpunkt auseinanderzuhalten. Auf physikalischer Seite ist man mit Recht von ihrer Auffassung als unperiodischer Schwingungen abgekommen. Besonders beweisend sind hier If.-Versuche. Man kann auch Geräusche, selbst Knalle, durch zahlreiche If.-Röhren vernichten, kann geflüsterte Vokale und Konsonanten sukzessiv ab- und aufbauen und auch bei ihnen Formanten

[1]) „Hörtheorien" im Handb. d. normalen u. pathol. Physiologie v. Denker u. a. 11, 5, 648.

im Sinne besonders entscheidender Zonen von Schwingungszahlen feststellen. Aber es sind hier nicht diskrete, scharf abgegrenzte Stellen des Tonreiches erregt wie bei Klängen mit Obertönen, sondern es ist eine größere Strecke (manchmal, wie beim Ührticken, etwa eine Oktave, meistens aber mehrere Oktaven umfassend) stetig wie durch eine Art Tonstaub ausgefüllt.

Die hier beschriebenen Methoden wurden auch auf Instrumentalklänge angewandt, deren Analyse seit Helmholtz im Vergleich mit der der Vokale arg vernachlässigt worden ist. Miller gibt eine Anzahl lehrreicher Analysen. Das Gebiet ist aber so weitläufig, daß auch der Verfasser sich nur auf eine engere Auswahl beschränken mußte. Hier scheint nun der Sachverhalt komplizierter zu liegen, als Helmholtz annimmt, nach welchem bei Instrumenten nicht feste Formanten, sondern lediglich die Stärkeverhältnisse von Teiltönen bestimmter Ordnungszahl die Klangfarbe bedingen. Schon Meissner behauptete für Holzblasinstrumente feste Maxima, Herrmann-Goldap wollte solche auch bei anderen, mit allerdings wenig überzeugenden Methoden, gefunden haben. Nach meinen Versuchen scheinen in der Tat neben den beweglichen Formanten, die besonders durch den vierten bis sechsten Teilton gegeben sind, vielfach auch feste Maxima vorhanden zu sein, mag man sie nun Formanten nennen oder nicht. So bei den näselnden Instrumenten ausgeprägte Maxima in der unteren Hälfte der 4-gestrichenen Oktave (dieselben wie bei nasalierten Vokalen); so aber auch tiefere Maxima, die bestimmten Vokalformanten entsprechen. Man hat schon öfters gewisse Vokalähnlichkeiten bei Instrumenten bemerkt: die höheren Lagen der Oboe ähneln dem Ä bis E, die Trompete dem A bis Ä, das Horn und die tieferen Violasaiten dem O oder AO. Dies muß auf solchen, innerhalb bestimmter Grenzen des Grundtons festbleibenden Maximis beruhen, deren Ursprung im Bau des Instruments (Schallbecher usw.) noch aufzuweisen bleibt. Im einzelnen ist es für Physiker vielleicht noch von besonderem Interesse, daß bei der Klarinette nur in der tiefsten Lage der zweite Teilton fehlt, sonst aber geradzahlige Teiltöne neben den ungeradzahligen überall (mit wachsender Stärke bei höheren Grundtönen) vorhanden sind. Der Widerspruch mit der Theorie wird sich dadurch lösen, daß das Rohr eben nicht rein zylindrisch ist.

Eine kleine Tabelle nach den Resonanz- und If.-Versuchen möge die eben berührten Verhältnisse veranschaulichen. Der „bewegliche Hauptformant", d. h. der Frequenzbezirk, innerhalb dessen bei Aufbauversuchen nach der If.-Methode der charakteristische Klang des betreffenden

Resonanz- und Interferenzmethode bei Instrumentalklängen.

Instrument	Grundton	Annähernd feste Maxima	Beweglicher Hauptformant
Tenorposaune . . .	c	c^1—e^3	c^3—c^3
	c^1		c^3—c^4
B-Trompete	c^1	c^2—c^3	g^2—g^3
	c^2		g^3—c^4
B-Klarinette	c^1	d^4—b^4	e^3—b^3
	c^2		c^4—d^5
	c^3		c^5
Kontrafagott	C	c^2—g^2, c^4—e^4	g^1—c^2
	G		d^3—g^3
Fagott	c		c^3—g^3
	c^1		c^3—g^4

Instrumentes sich vorzugsweise herausbildet, steigt dem Grundton parallel in die Höhe, während die „annähernd festen Maxima", wie sie sich aus den Resonanzversuchen ergeben, im wesentlichen liegenbleiben, wenn der Grundton um eine, ja zwei Oktaven in die Höhe geht. Bei der Tenorposaune umfaßt dieser feste Bezirk mehr als zwei Oktaven, die von einer ununterbrochenen Reihe sehr starker harmonischer Teiltöne besetzt sind. Beim Fagott wurde in der 4-gestrichenen Oktave zwar nur eine ganz geringe Erhebung der Resonanz gefunden; aber bei If.-Versuchen zeigten sich diese Töne, die sich auch isoliert zu Gehör bringen ließen, besonders d^4, sehr deutlich als entscheidend für das Näseln. (Auch bei den Vokalen brauchen die Formanten nicht immer die absolut stärksten Teiltöne zu enthalten. Bei den hellen Vokalen z. B. ist der Unterformant regelmäßig, auch nach den graphischen Aufnahmen, stärker als der Formant.) Beim Waldhorn, das hier nicht in die Übersicht aufgenommen ist, da es nur mit Resonanz geprüft wurde, schien ein festes Maximum um c^3 zu liegen (O-Formant). Doch sind hier auch die tieferen Teiltöne stark, in Übereinstimmung mit Millers Analyse.

Um auch von den Synthesen (die sich auf Posaune, Trompete, Horn, Klarinette, Flöte, Viola erstreckten) Beispiele anzuführen, so wurde der Hornklang auf den Grundtönen c, c^1, c^2 durch folgende Zusammensetzungen befriedigend nachgebildet:

Synthesen von Hornklängen.

1. Grundton c.

Teiltöne:	c	c^1	g^1	c^2	e^2	g^2	b^2	c^3	d^3	e^3
Stärken:	10	12	10	12	12	10	0	6	4	2

2. Grundton c^1.

Teiltöne:	c^1	c^2	g^2	c^3
Stärken:	12	16	10	6

3. Grundton c^2.

Teiltöne:	c^2	c^3	g^3
Stärken:	20	10	5

Auch hier ist c^2 immer stark, bei den Grundtönen c^1 und c^2 sogar absolutes Maximum.

In bezug auf die Stärke des Grundtones gelten zwei Regeln, die sich auch bei den Vokalen vielfach bestätigen: er wird im allgemeinen stärker mit der Erhöhung des Grundtones und mit abnehmender Klangstärke. In beiden Fällen verschiebt sich eben die Energie von den höheren gegen die tieferen Töne hin. In den höheren Lagen müssen sich infolgedessen auch die Unterschiede der instrumentalen Klangfarben ebenso wie die der Vokale vermindern. Von c^4 an dürften die Instrumente, die so hoch hinaufreichen, wesentlich nur noch durch den Einsatz und die Haltung des Tones, durch begleitende Geräusche und dergleichen äußere Kennzeichen unterschieden werden. Daß diese Kennzeichen übrigens auch in den tieferen Lagen ganz bedeutend zur Unterscheidung mitwirken, zeigten Erkennungsversuche mit gewiegten Musikern, denen bei Ausschaltung solcher Kriterien merkwürdige Mißgriffe begegneten.

Man mag von Vokal- oder Instrumentalklängen ausgehen: immer führt doch eine eingehendere Untersuchung zu der Anschauung, daß beide nur Ausschnitte aus der unendlichen Mannigfaltigkeit möglicher Klangfarben sind, bedingt durch die zufällige Gestalt unserer Mundhöhle und die Konstruktion unserer Musikinstrumente, und daß diese zufälligen Ausschnitte nicht einmal scharf geschieden sind, sondern fließend ineinander übergehen, ebenso wie es auch innerhalb der Sprachlaute beim Singen und Sprechen der Fall ist. Man braucht nur an der Reguliervorrichtung für die Tonstärken in der beschriebenen Einrichtung zur Klangsynthese einige leichte Verstellungen vorzunehmen, um den nachgebildeten Trompetenklang in ein A, den Hornklang in ein O überzuführen. Es liegt nicht der geringste Grund vor, die Sprachklänge mit Hermann und E. R. Jaensch als eine absolut eigenartige Klasse von Gehörserscheinungen anzusehen.

Da die physiologische Hörtheorie auch als der Domäne des Physikers angehörig betrachtet wird, möchte ich nur noch hinzufügen, daß die allgemeinen Erwägungen, zu denen meine Versuche führten, sich auch auf dieses Gebiet erstreckten, und daß mir, ebenso wie Waetzmann, die Helmholtzische Hypothese prinzipiell immer noch als die weitaus fruchtbarste erscheint. Einzelnen Erscheinungen werden andere Vorstellungsweisen vielleicht ebensogut oder besser gerecht. Aber die ganze Summe der zu erklärenden Tatsachen (ich faßte sie in 15 Gruppen zusammen, deren jede wieder viele Teilerscheinungen umschließt) fügt sich doch bisher am besten dieser Hypothese. Die Tatsachen des gleich-

zeitigen Hörens stehen dabei im Vordergrunde. In dieser Hinsicht besteht aber nur die Forderung, daß so viele Fasergruppen der Grundmembran gleichzeitig unabhängig voneinander müssen schwingen können, als wir einfache Töne ohne stärkere Schwebungen gleichzeitig hören; welche Anzahl ich etwa auf 20 schätzen möchte. Auch die obengenannten amerikanischen Forscher Wegel und Lane und früher schon Koehler sind zu einer ähnlichen Vorstellung gekommen. Nur bei den Geräuschen scheint jede einzelne Faser innerhalb einer breiten Zone in eine schwache selbständige Erregung zu geraten. Im Gehirn aber dürften sich die Intensitäten bei den Geräuschen summieren, während bei den Tönen die Erregungen der einzelnen Fasergruppen getrennt bleiben und ein Klang nicht stärker klingt als sein stärkster Bestandteil.

In praktischer Hinsicht haben Ohrenärzte bereits die If.-Methode zur Nachbildung von Gehörstörungen und die für die einzelnen Sprachlaute gefundenen Formanten zur Aufstellung neuer Silbenreihen für Gehörprüfungen nützlich gefunden. Insbesondere läßt sich die von der oberen Tongrenze nach unten fortschreitende Ertaubung durch Labyrintherkrankung auf einfache Weise mit If.-Röhren nachbilden, und die jeweiligen Hörbefunde stimmen recht gut zu unseren Abbautabellen. Auch die in der Telephontechnik erfahrungsgemäß entscheidenden Frequenzbereiche für die Sprachlaute stehen in Einklang mit unseren Ergebnissen. Die Weiterforschung vollzieht sich augenblicklich zumeist mit den Hilfsmitteln der rasch fortschreitenden Elektrophonie (F. Trendelenburg und amerikanische Forscher). Diese ermöglicht genaue physikalische Stärkemessungen und durch die von K. W. Wagner eingeführten „Siebketten“ auch analoge Lücken- und Abbauversuche wie die If.-Methode, und man hat dabei den Vorteil, daß nicht von vornherein ungerade Multipla mit ausgeschlossen werden. Ja, selbst Synthesen werden sich auf diesem Wege erzielen lassen. Ich wünsche aufrichtig, daß die theoretischen wie praktischen Ergebnisse der neuen Untersuchungen die nach den alten Methoden gewonnenen noch wesentlich übertreffen mögen, vermute aber, daß auch diese ihre besonderen Vorzüge behalten werden.

Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide[1]).

Von **J. Biemüller** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1926.)

Es wird der Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf die Oberflächenenergie des Typs NaCl untersucht, ferner der Verlauf der Wulffschen Fläche aufgestellt. Schließlich werden einige Formeln aus Borns Enzyklopädieartikel aufeinander zurückgeführt in der Absicht, eine allgemeinere Lösung des elektrostatischen Oberflächenproblems zu finden.

Die spezifische Oberflächenenergie wird definiert als die Energie, die dazu nötig ist, um die eine Hälfte eines Kristalles, der längs einer Netzebene geschnitten gedacht ist, von der anderen unendlich langsam zu entfernen, bis die beiden nicht mehr aufeinander wirken [gemessen pro Flächeneinheit][2]).

Born und Stern[3]) haben auf Grund der Annahme der Ionenstruktur der Kristalle als erste diese Oberflächenenergie für die (100)- und (110)-Ebene des Steinsalztyps berechnet; doch kamen sie, da damals die empirischen Daten für die eine Kontrollmöglichkeit bietenden Kapillaritätskonstanten der entsprechenden Schmelzen noch nicht ausreichend waren, bloß zu einer Übereinstimmung mit der Erfahrung in der Größenordnung. Madelung[4]) hat dann dem Umstande Rechnung getragen, daß die Oberflächenschichten bloß einseitig beansprucht werden, und fand, daß bei der Annahme verschiedener Anziehungskräfte für die einzelnen Kombinationen von Ionen die verschiedenen Ionensorten in der Oberfläche etwas verschiedene Verrückungen gegen ihre normalen Lagen haben. Über den stetigen Verlauf der Oberflächenenergie über den ganzen Kristall hinweg hat Ehrenfest[5]) mit Hilfe eines vereinfachten ebenen Gittermodells Überlegungen angestellt. Diese Arbeiten hat Yamada[6]) zu weiteren praktischen, doch nicht in allen Punkten einwandfreien Berech-

---

[1]) Göttinger Dissertation (nicht wesentlich gekürzt).
[2]) Born, Enz. d. math. Wiss. V, 25, S. 558.
[3]) Berl. Ber. 1919, S. 901, Nr. 48.
[4]) Phys. ZS. **20**, 494, 1919.
[5]) Ann. d. Phys. **48**, 360, 1915.
[6]) Phys. ZS. **24**, 364, 1923; **25**, 52, 1924.

nungen der Oberflächenenergie verwertet, die sich hauptsächlich verwenden lassen zur Abschätzung der Energien für Ebenen von der Art, daß ihr Lot in der (100)-Ebene liegt — also Ebenen $(hk0)$ —.

Meine Aufgabe ist erstens die Untersuchung des Einflusses der Deformierbarkeit der Ionen, zweitens die Untersuchung der Übereinstimmung mit der Erfahrung und die der Temperaturabhängigkeit, drittens die Untersuchung der Möglichkeit der Berechnung des allgemeinen Falles nicht neutraler Netzebenen.

Im Gegensatz zu Madelung nehme ich an, daß die Lage der einzelnen Ionen auf der Oberfläche in bezug auf das Gitter nicht verändert wird, sondern daß die einzelnen Ionen entsprechend den Überlegungen von Born für lineare Gitter in der oben erwähnten Arbeit am Zusammenrücken gehindert werden. Der Einfluß der einseitigen Beanspruchung soll sich dann durch Polarisation der Oberflächenionen geltend machen. Bei der (100)-Ebene des NaCl wird sich das ungefähr folgendermaßen vollziehen: Ein Ion auf der Oberfläche hat keine Nachbarn auf der einen Seite. Die Wirkung des Nachbarn links und rechts hebt sich aus Symmetriegründen auf. Betrachtet man nun ein negatives Ion, so ist sein nächster Nachbar ein positives Ion der zweiten Netzebene. Dieses zieht die negative Hülle des Ions auf sich zu. Dagegen wird sie von den übernächsten Nachbarn, die wiederum gleiches Vorzeichen haben wie das Ion selbst — den vier negativen Ionen der zweiten Netzebene und dem einen Ion der dritten —, wieder abgestoßen. Die Wirkung wird wieder überkompensiert durch den Einfluß der drittnächsten Nachbarn, die die Schale wieder ins Innere ziehen. In dieser Art und Weise geht es weiter. Dadurch entsteht eine alternierende Reihe für die Feldstärken, unter deren Einfluß das Ion steht. Das Ergebnis ist eine Polarisation der Oberfläche, durch die Dipole entstehen, die nach außen gerichtet sind, wenn der Dipol ein Kation ist, nach innen, wenn der Dipol ein Anion ist. Ähnliches ereignet sich für die Ionen der zweiten Netzebene, doch wird hier der Effekt schon sehr gering, weil aus Symmetriegründen erst die Wirkung eines Teiles der eben als zweitnächsten Nachbarn bezeichneten Ionen zur Geltung kommt, und kann daher vernachlässigt werden. Bei anderen Ebenen lassen sich die Betrachtungen immer auf ähnliche Überlegungen zurückführen. Es ergibt sich, daß sich ein Teil der Energie, die zuvor dazu nötig war, die eine Hälfte des Kristalls an die andere zu binden, dazu verwendet, die Ionen zu deformieren. — Es wird also der Kristall zwar in seinem Zusammenhalt gefestigt, dagegen die Oberflächenenergie dadurch herabgesetzt.

Aus der Berechnung für diesen Anteil der Oberflächenenergie erhält man:

$$\sigma_p = -\frac{e^2}{r_0^6}\,\beta\,\Sigma\,\alpha.$$

Dabei ist e die Ladung eines Elektrons (da wir es mit einwertigen Ionen bei den gerechneten Werten zu tun haben, ist die Wertigkeit nicht berücksichtigt), r_0 ist der kürzeste Abstand zweier Ionen, α die durch Born und Heisenberg[1]) definierte Deformierbarkeit der Ionen — die Summe sagt, daß in dem vorliegenden Falle neutraler Netzebenen zweioniger Gitter die Summe der Deformierbarkeiten zu setzen ist —, β ist eine für jede Lage der Oberfläche individuelle Konstante von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-1}, z. B. für

Na Cl (100) . . .	0,0218
Na Cl (110) . . .	0,0880
Cs Cl (110) . . .	0,0431

Der Anteil der Polarisation an der spezifischen Oberflächenenergie, ausgedrückt in Bruchteilen des elektrostatischen Anteils, beträgt

$$\gamma \cdot \frac{\Sigma\,\alpha}{r_0^3},$$

wobei γ für

Na Cl (100)	0,671
Na Cl (110)	1,386
Cs Cl (110)	0,755

ist.

Das macht für die gegebenen Ebenen beider Typen 1 bis 40 Proz. des elektrostatischen Anteils aus, je nach der Deformierbarkeit der Ionen, ist also immerhin eine beträchtliche Korrektion der Werte.

Es dürfte von Interesse sein, zu wissen, wie groß die Flächendichte der Dipolbelegung ist. Ich habe sie für die (100)-Ebene von Na Cl bestimmt. Die Flächendichte der Dipolbelegung läßt sich ausdrücken als

$$w = \frac{e}{r_0^4}\,\alpha'\,\delta,$$

wobei δ für Na Cl den Wert 0,148 hat und α' für den Fall Na Cl, wo die Elementarmasche zwei Dipole entgegengesetzten Vorzeichens besitzt, gleich $|\alpha_{Hal} - \alpha_{Alk}|$ ist. Das ergibt für Steinsalz: $3{,}19 \cdot 10^{-4}$ elst. Einh. cm^{-1}; das ist aber ein Effekt, der sich kaum nachweisen läßt.

Die Ausdrücke für die gesamte spezifische Oberflächenenergie schreiben wir so, daß die Werte in der Klammer die einzelnen Beiträge, ausgedrückt in Bruchteilen der elektrostatischen Energie, sind, also das

[1]) ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

erste Glied die elektrostatische Anziehung, das zweite das Abstoßungsglied und das dritte den Einfluß der Polarisation bedeutet:

$$\text{NaCl (100)}\ \sigma = \frac{e^2}{r_0^3} \cdot 0{,}0325 \left(1 - k(n) - \frac{\Sigma\alpha}{r_0^3} \cdot 0{,}671\right),$$

$$k\ (6) = 1{,}071\ ,$$
$$k\ (8) = 0{,}654\ ,$$
$$k\,(10) = 0{,}4805;$$

$$\text{NaCl (110)}\ \sigma = \frac{e^2}{r_0^3} \cdot 0{,}0635 \left(1 - k(n) - \frac{\Sigma\alpha}{r_0^3} \cdot 1{,}386\right),$$

$$k\ (6) = 0{,}672,$$
$$k\ (8) = 0{,}438,$$
$$k\,(10) = 0{,}336;$$

$$\text{CsCl (110)}\ \sigma = \frac{e^2}{r_0^3} \cdot 0{,}0571 \left(1 - k(n) - \frac{\Sigma\alpha}{r_0^3} \cdot 0{,}755\right),$$

$$k\ (6) = 0{,}868,$$
$$k\ (8) = 0{,}568,$$
$$k\,(10) = 0{,}436.$$

Der Beitrag, den die Abstoßung liefert, ist abhängig von dem für jeden Kristall verschiedenen Abstoßungsexponenten. Ich habe jenen aus praktischen Gründen für $n = 6$, 8 und 10 mit der Rechenmaschine berechnet. Das ergibt für die zur späteren Rechnung nötigen Werte die Möglichkeit der Interpolation mit einer Genauigkeit, die dieser ziemlich rohen Betrachtungsweise angemessen ist.

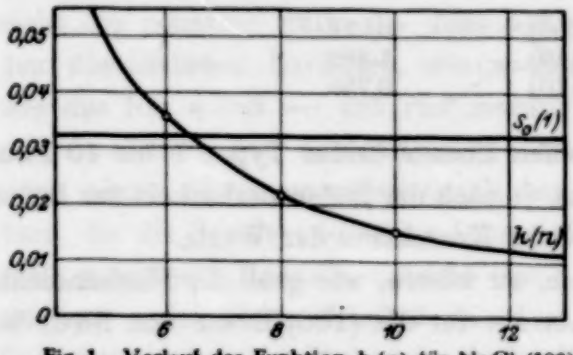


Fig. 1. Verlauf der Funktion $k\,(n)$ für NaCl (100) verglichen mit dem zugehörigen s_0 (1).

Es ist ja bekanntlich dieser Wert n bloß ein Effektivwert, der eine ganze Reihe ersetzen muß. Der Wert für die Oberflächenenergie kann daher bloß in einem Bereich, in dem die Differenz $1 - k(n)$ nicht zu klein und ziemlich unempfindlich gegen eine Änderung von n ist, genaue Werte liefern. Nun läuft die Kurve für $1 - k(n)$ in der Gegend von $n = 6$ durch den Wert 0 und verflacht sich mit wachsendem Abstoßungsexponenten, ist also in der Gegend von 6 ziemlich ungenau [1]) Zur Ermittlung dieses Exponenten sind verschiedenenorts [2]) an der

[1]) Schon die Arbeit von Heckmann, ZS. f. Krist. **61**, 250, 1925, über ZnS hat die Unzulänglichkeit der Annahme eines effektiven n gezeigt.

[2]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 845, 1925.

kubischen Kompressibilität Messungen gemacht worden, doch weichen die einzelnen Werte zu stark voneinander ab, als daß man die daraus durch Rechnung sich ergebenden Werte von n als genau gegeben annehmen dürfte. Aber man kann sagen, daß n für die entsprechenden Li-Salze in der Gegend von 6 und 7, für Na-Salze in der Gegend von 8, für K-Salze in der Gegend von 9 und für Rb- und Cs-Salze von 9 und 10 liegt. Ich habe die Werte von n dieser Vorschrift entsprechend gewählt. Nur bei den Li-Salzen, wo die Genauigkeit des aus der Rechnung folgenden Wertes von σ am meisten zu wünschen übrig lassen muß, mußte ich einen etwas größeren Wert von n einsetzen, um nicht negative Oberflächenenergie zu bekommen. Ich wählte speziell n folgendermaßen:

	F	Cl	Br	J
Li	7,4	7,4	7,4	7,4
Na	8,1	8,1	8,1	8,1
K	8,8	9,3	9,3	9,3
Rb	9,4	9,4	9,4	9,4
Cs	9,2	9,8	9,8	9,8

Die Rechnung ergibt für die beiden Ebenen (100) und (110) folgende Werte der Oberflächenenergie, ausgedrückt in Dyn/Zentimeter:

Gerechnete Werte der Oberflächenenergie für (100) bei 0^0 abs.

	F	Cl	Br	J
Li	170	81,5	48	32
Na	176	86,7	69,3	50,7
K	135,4	91,4	76,6	59,4
Rb	— [1])	81,6	68,5	55,2
Cs	101,5	— [1])	— [1])	— [1])

Gerechnete Werte der Oberflächenenergie für (110) bei 0^0 abs.

	F	Cl	Br	J
Li	673	250	187	120
Na	509	252	186	130
K	349	213	174	132
Rb	191	185	154	120
Cs	239	134	115	94,4

Diese Werte können aber kontrolliert werden. Bei Landolt-Börnstein fanden sich die Werte der Kapillaritätskonstanten der ge-

[1]) Läßt sich aus im Anhang erwähnten Gründen nicht berechnen.

schmolzenen Salze. Diese Werte habe ich graphisch auf den Schmelzpunkt extrapoliert und bekam folgende Tabelle:

Kapillaritätskonstanten der geschmolzenen Salze im Schmelzpunkt.

	F	Cl	Br	J
Li	255 ± 5	138	—[1])	—[1])
Na	203 ± 2	114	106	87
K	145 ± 1	97,5	89	85
Rb	135 ± 1	99,5	91 ± 1	81,5
Cs	108,5 ± 1	92,5 ± 1,5	—[1])	74

Da die Eötvössche Konstante bei den meisten dieser Schmelzen nicht temperaturunabhängig ist, habe ich das Eötvössche Gesetz nicht zur Extrapolation verwendet.

Wie aus dem Umstande, daß die (100)-Ebene bei NaCl am häufigsten auftritt, nach dem Gesetz von Gibbs und Curie[2]) sich folgern läßt und wie später nachgewiesen wird, ist die (100)-Ebene für beide Typen die Fläche kleinster Oberflächenenergie. Nun kristallisiert die Oberfläche einer Flüssigkeit beim Erstarren in beliebig verschiedene Ebenen. Es wird aber bei diesen Kristallen die (100)-Ebene entsprechend oben erwähnter Eigenschaft die häufigste sein. Die Oberflächenenergie einer erstarrten Schmelze wird also, vorausgesetzt, daß sie im Schmelzpunkt stetig ist, ein statistisches Mittel zwischen der größten Energie, die bei Steinsalz für die (111)-Ebene auftritt, und der kleinsten (100) sein, wobei die Ebenen kleiner Oberflächenenergie wahrscheinlicher sind. Daraus erklärt sich, daß der Wert der Kapillaritätskonstanten im Schmelzpunkt gegen einen Wert geht, der größer als die Oberflächenenergie der (100)-Ebene ist. Anders liegen die Verhältnisse beim Typus CsCl. Hier lassen sich die Werte für die (100)- und (111)-Ebene nicht exakt bestimmen. Wir können bloß sagen, daß auch hier die gerechnete Oberflächenenergie endliche Werte hat, und können vermuten, daß die Werte für (100) sich an die von NaCl (100) anschließen, weil es auch für die (110)-Ebene der Fall ist, die sich exakt berechnen läßt, und weil ja nach Hund der Typus CsCl eine Fortsetzung des Typs NaCl für höhere Werte von n ist.

Nun gelten aber die durch die Theorie gefundenen Werte für den absoluten Nullpunkt. Wollten wir den für den Fall erstarrender

[1]) Nicht gemessen.
[2]) Enz., S. 541.

Schmelze extrapolierten Werten eine Temperaturabhängigkeit zuschreiben, so müßte er dort noch kleiner sein, als er gefunden ist. Ebenso wäre es, wenn die Oberflächenenergie unstetig durch den Schmelzpunkt ginge. Beides ist aber kaum mehr möglich, da die Werte bei Na Cl im ganzen näher an die für (100) als für (110) herankommen und (110) noch eine viel kleinere Oberflächenenergie als andere Ebenen des Kristalls besitzt. Es läßt sich daher folgern, daß die Oberflächenenergie der Alkalihalogenidkristalle höchstens nur in ganz geringem Grade temperaturabhängig ist und im Schmelzpunkt keinen Sprung macht.

Um das Verhalten der Oberflächenenergie über den ganzen Steinsalzkristall hinweg zu untersuchen, habe ich zunächst die Annahme gemacht, daß die Oberflächenenergie überall stetig verläuft. Daß das keine Selbstverständlichkeit ist, erhellt daraus, daß jede Ebene des Kristalls unendlich benachbarte Ebenen (sogenannte Vizinalflächen) besitzt, die in der Netzdichte ungeheuer von ihr differieren. Doch hat Ehrenfest durch seine in der Einleitung erwähnten Überlegungen diese Annahme plausibel gemacht.

Es liegt nun nahe, neben den Ebenen vom Typus $(hk0)$, also denen, deren Lot in der (100)-Ebene liegt, die vom Typ (kkl) und (kll) zu betrachten, deren Lot die (110)-Ebene überstreicht. Wie später gezeigt werden wird, lassen sich bis jetzt für nicht neutrale Netzebenen die elektrostatischen Anteile der Energie nur so weit bestimmen, daß man sagen kann, welche Werte sie nicht unterschreiten. Setze ich σ in folgender Form an:

$$\sigma = \frac{e^2}{r_0^3}\left(s_0(1) - k(n)\right),$$

so erhalte ich für die einzelnen Ebenen folgende Werte:

(100)	(110)	(311)	(331)
$s_0\,(1) = 0{,}0325$	$s_0\,(1) = 0{,}0635$	$s_0\,(1) > 0{,}0467$	$s_0\,(1) > 0{,}0780$
$k\,(6) = 0{,}0354$	$k\,(6) = 0{,}0426$	$k\,(6) = 0{,}0451$	$k\,(6) = 0{,}0462$
$k\,(8) = 0{,}0213$	$k\,(8) = 0{,}0278$	$k\,(8) = 0{,}0295$	$k\,(8) = 0{,}0310$
$k\,(10) = 0{,}0156$	$k\,(10) = 0{,}0214$	$k\,(10) = 0{,}0226$	$k\,(10) = 0{,}0238$

(211)	(221)	(111)	(544)
$s_0\,(1) = 0{,}1216$	$s_0\,(1) = 0{,}1416$	$s_0\,(1) \geqslant 0{,}0000$ [1])	$s_0\,(1) = 0{,}375$
$k\,(6) = 0{,}0467$	$k\,(6) = 0{,}0469$	$k\,(6) = 0{,}0469$	
$k\,(8) = 0{,}0312$	$k\,(8) = 0{,}0316$	$k\,(8) = 0{,}0326$	
$k\,(10) = 0{,}0243$	$k\,(10) = 0{,}0247$	$k\,(10) = 0{,}0253$	

[1]) Nachträgliche Überlegungen zeigten, daß $s_0\,(1) < 0{,}8$ ist.

Für die Ebenen, deren Lot die (100)-Fläche überstreicht, ergab sich:

(210)	(310)
s_0 (1) = 0,0534	s_0 (1) = 0,0473
k (6) = 0,0422	
k (8) = 0,0274	
k (10) = 0,0204	

Die Genauigkeit der Werte für $n = 6$ ist beiläufig 1 Proz., für die übrigen ist sie die des Rechenschiebers.

Diese Werte geben die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Richtung in der (100)- bzw. (110)-Ebene graphisch darzustellen. Während der Verlauf des elektrostatischen Anteils in der (100)-Ebene ganz genau bestimmt ist, kann man bei Aufzeichnung der Kurve für (110) noch Willkür walten lassen. Wie schon oben erwähnt, sind nämlich für (331), (311) und (111) nur Werte gegeben, die auf alle Fälle nicht unterschritten werden dürfen, von denen aber nicht bestimmt ist, wie weit sie zu überschreiten sind. Vizinalflächen zu berechnen ist sehr mühsam, da die Kompliziertheit der Berechnungen einer Ebene $(h\,k\,k)$ ungefähr mit $(h^2 + k^2)$ wächst [für (544) etwa 1600 Rechnungen].

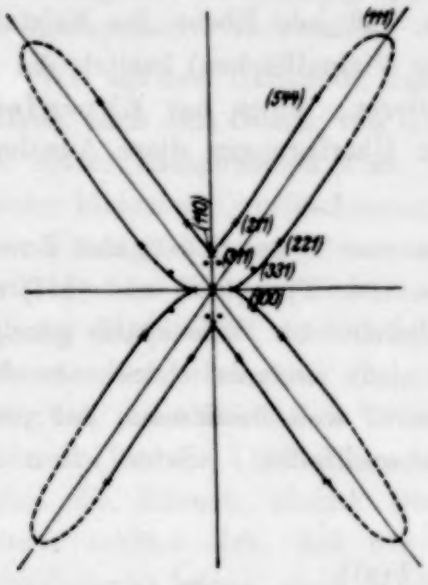


Fig. 2.
In der (110)-Ebene geschnittene Wulffsche Fläche für den elektrostatischen Anteil von NaCl (100 : 1).

Betrachten wir nun einen Oktanten des Steinsalzwürfels, bezeichnen das zugrunde liegende Achsenkreuz mit $x\,y\,z$, nennen die Würfelkante $2a$ und lassen den Mittelpunkt des Achsenkreuzes bzw. mit dem Nullpunkt der Diagramme zusammenfallen, so sind in diesem Oktanten die Energien für Oberflächen bestimmt, deren Lote in sechs verschiedenen Ebenen liegen, und zwar erstens in der Ebene $x\,y$, zweitens $y\,z$, drittens $z\,x$, viertens in der Ebene bestimmt durch die Punkte $(a\,o\,a)$, $(a\,a\,a)$, $(o\,a\,o)$, fünftens $(a\,a\,o)$, $(a\,a\,a)$, $(o\,o\,a)$, sechstens $(o\,a\,a)$, $(a\,a\,a)$, $(a\,o\,o)$; es ist also durch die Berechnung der zu den in der (100)- und (110)-Ebene liegenden Loten gehörigen Werte das Aussehen des räumlichen Diagramms für die Oberflächenenergie aus Symmetriegründen hinreichend bestimmt und ist festgelegt durch beiliegende Diagramme.

Zusammenfassung.

Es ließ sich zeigen, daß bei exakter Berechnung der Oberflächenenergie die Polarisation der Oberflächenionen wohl zu berücksichtigen ist.

Die Übereinstimmung der theoretischen und empirischen Werte für die Kapillaritätskonstanten kann als im ganzen befriedigend gelten. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie für Kristalle vom berechneten Typ kann nur äußerst minimal sein, die Oberflächenenergie muß stetig durch den Schmelzpunkt gehen.

Für den Typ NaCl ist das Maximum der Oberflächenenergie bei (111), das Minimum bei (100).

Um eine Vorstellung von der Wulffschen Fläche zu haben, stelle ich drei gleiche Reifen von der Form ⌧ senkrecht aufeinander mit gemeinsamem Mittelpunkt so auf, daß die Minimaldurchmesser je zweier zusammenfallen. Blase ich in diesem Käfig einen elastischen Ball so auf, daß er an den freien Stellen weit herausquillt, so habe ich die ungefähre Form der Wulffschen Fläche für NaCl.

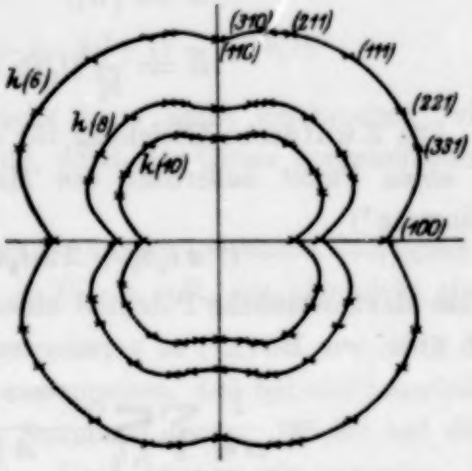


Fig. 3.
In der (110)-Ebene geschnittene Wulffsche Fläche für den Abstoßungsanteil von NaCl (100 : 1)

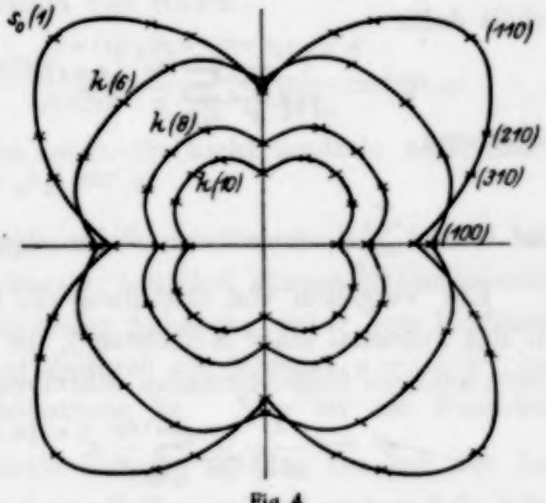


Fig. 4.
In der (100)-Ebene geschnittene Wulffsche Fläche für den elektrostatischen und Abstoßungsanteil von NaCl.

Rechnerischer Anhang.

Es sei, wie üblich, die Zelle des Gitters durch die drei Vektoren a_1, a_2, a_3 definiert, wobei a_1, a_2 in der zu untersuchenden Oberfläche liegen, Δ sei der Rauminhalt der Elementarzelle des Gitters, b_1, b_2, b_3 definieren das sogenannte reziproke Gitter, l_1, l_2, l_3 bezeichnen die Zahl der Translationen in der a_1-, a_2-, a_3-Richtung, durch

die das Gitter aus der Zelle aufgebaut wird, $\mathfrak{r}_k$ sei der Vektor, der zu den einzelnen Ionen der Zelle geht; ferner sei $\mathfrak{A}$, A und B der Abkürzung halber so definiert, daß

$$\mathfrak{A} = \frac{l_2 \mathfrak{a}_1 - l_1 \mathfrak{a}_2}{\mathfrak{b}_3^2 \Delta},$$

$$A = |\mathfrak{A}|,$$

$$B = \frac{1}{\mathfrak{b}_3^2} \{l_1 (\mathfrak{b}_1 \mathfrak{b}_3) + l_2 (\mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3)\}.$$

Die Ewaldsche Gleichung für das Potential des erregenden Feldes auf einen Punkt außerhalb des Halbgitters[1]) geht unter der Nebenbedingung[2])

$$(2\pi l_1 \mathfrak{b}_1 + 2\pi l_2 \mathfrak{b}_2 + \xi_3 \mathfrak{b}_3)^2 = 0$$

in das elektrostatische Potential eines Halbgitters auf einen Punkt außerhalb über, wie Born[3]) es vorausgesagt hat. Es wird

$$\varphi = \frac{1}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_k \sum_{l_1 l_2} \frac{e_k e^{2\pi i (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k)[\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]} e^{2\pi (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k, \mathfrak{b}_3) A}}{A \{1 - e^{-2\pi (A - iB)}\}}; \tag{1}$$

auf diese nämliche Gleichung kommt man durch Verallgemeinerung der Madelungschen[4]) Überlegung zur Berechnung des Potentials eines ebenen Netzes auf die Berechnung des Potentials einer Zellenscheibe im Falle, daß die Elementarzelle bloß aus zwei Ionen aufgebaut ist. Man erhält dafür

$$\psi = \frac{1}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_{k'} \sum_{l_1 l_2} \frac{e_{k'}}{A} \cdot e^{2\pi i \{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}), [\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]\}} e^{2\pi (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'} \mathfrak{b}_3) A} \tag{2}$$

Setzt man

$$\mathfrak{r}_{k'} = l_3 \mathfrak{a}_3 + \mathfrak{r}_k \tag{3}$$

und bildet $\sum_{l_2 = 0}^{\infty} \psi$, so ensteht wieder obige Form.

Ein Vergleich von Gleichung (2) mit der Formel von Madelung für das Potential einer Netzebene[5]), die sich unter den oben angeführten Bezeichnungen folgendermaßen schreiben läßt:

$$\psi' = \frac{1}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_{k'} \sum_{l_1 l_2}' \frac{e_{k'}}{A} e^{2\pi i \{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}), [\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]\}} e^{2\pi (\mathfrak{r} \mathfrak{b}_3) A}, \tag{4}$$

zeigt, daß erstens in diesem Falle $(\mathfrak{r}_{k'} \mathfrak{b}_3) = 0$ ist, und daß zweitens das Glied $l_1 = l_2 = 0$ fehlt, was durch den Akzent angedeutet ist.

---

[1]) Enz. Nr. 516.
[2]) Enz. Nr. 515.
[3]) Enz. S. 778.
[4]) Enz. S. 721. III.
[5]) Enz. Nr. 413.

Das erste ist die Bedingung dafür, daß alle Ionen der Zelle in ihrer Basis liegen, also für alle neutralen Gittermodelle eine hinreichende Bedingung für die Neutralität der Netzebene.

Betrachten wir das Glied $l_1 = l_2 = 0$ aus (2), so ergibt sich als Wert der unbestimmten Form $\frac{0}{0}$, wenn $\mathfrak{p} = \left[\mathfrak{b}_3 \frac{\mathfrak{A}}{A}\right]$ sein soll:

$$\psi_{00} = \frac{2\pi}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_{k'} e_{k'} \{ i(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}, \mathfrak{p}) + (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}, \mathfrak{b}_3) \}.$$

Die Komplexität dieses Ausdrucks kann nicht erschrecken, wird doch ψ auch erst reell durch bestimmte, durch das Gitter vorgeschriebene Werte der $\mathfrak{r}$, so auch ψ_{00}.

Anders steht es mit der Erfüllung der vorgeschriebenen Bedingungen, daß für alle Werte von l_1, l_2 $\lim_{\mathfrak{r}=\infty} \psi = 0$ sein soll, der hier nicht stattgegeben ist.

Es läßt sich das Resultat dahin aussprechen, daß bei nicht neutralen Netzebenen durch das Glied ψ_{00} ein Summand hinzutritt, der auf diese Weise nicht berechnet werden kann[1]). Doch können wir vermuten, daß dieses Glied um so kleiner ist, je ähnlicher die Zelle einer solchen mit neutraler Netzebene, je kleiner also $(\mathfrak{r}_k \mathfrak{b}_3)$ ist. Aus Gleichung (2) folgt fast unmittelbar unter Berücksichtigung von Gleichung (3) mit Hilfe der Gleichung (23) im Enzyklopädieartikel von Born

$$\sigma' = -\frac{1}{8\Delta^3 |\mathfrak{b}_3|^3} \sum_{kk'} \sum_{l_1 l_2} \frac{e_k e_{k'} e^{2\pi i \mathfrak{r}_{k'k}[\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]} e^{2\pi(\mathfrak{r}_{k'k}\mathfrak{b}_3)A}}{A \operatorname{Sin} 2\pi\{A - iB\}} + \sigma_{00},$$

wobei σ_{00} für neutrale Netzebenen $= 0$, für nicht neutrale noch nicht berechenbar ist.

In der Berechnung des Energieanteils der Polarisation folgen wir dem Beispiel Borns und Heisenbergs; zunächst können wir annehmen, daß das Ion auf der Oberfläche in erster Näherung unter dem Einflusse eines homogenen Feldes steht, und dadurch ein Moment $p = \alpha |\mathfrak{E}|$ bekommt, wo α die Deformationskonstante ist. Nun ist das Potential eines Dipols $\left(\mathfrak{p} \cdot \nabla \frac{1}{r}\right)$; die potentielle Energie auf das Ion mit der Ladung e_k in der Zelle, die durch l_1, l_2, l_3 charakterisiert ist, ist demnach $\mathfrak{p} \nabla \frac{e_k}{r_k^l}$. Die potentielle Energie des gesamten Halbgitters ist dann

$$\mathfrak{p} \nabla \left(\sum_k \sum_{(l)} \frac{e_k}{r_k^l} \right),$$

[1]) Überlegungen in dieser Richtung behält sich der Verfasser vor.

wobei über alle Zellen des Halbgitters, ausgenommen die erste Netzebene, zu summieren ist. $\nabla\left(\sum_k \sum_{(0)}' \frac{e_k}{r_k^l}\right)$ ist aber nichts anderes als $\mathfrak{E}$, die Feldstärke, die durch das oben bestimmte Potential (1) definiert ist, im Punkte des Dipols. Wir können daher setzen $\mathfrak{U}_1 = \mathfrak{p}\mathfrak{E} = \alpha\mathfrak{E}^2$. Außerdem wirkt auch auf den Dipol die zurückziehende Kraft der quasielastischen Bindung mit der Energie $U_2 = \frac{1}{2\alpha}\cdot p^2 = \frac{1}{2}\alpha\mathfrak{E}^2$. Die gesamte Energie des Dipols ist daher

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2 = \frac{1}{2}\alpha\mathfrak{E}^2.$$

Die Wirkung des Halbgitters auf eine davorliegende Netzebene beträgt pro Flächeneinheit

$$\sigma'' = \frac{1}{|\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2|}\sum\mathfrak{U} = \frac{1}{2|\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2|}\sum\alpha\mathfrak{E}^2,$$

wobei die Summe über alle Ionen einer Masche der Oberfläche zu erstrecken ist. Da aber das Kation und das Anion völlig gleichberechtigt liegen, kann dafür auch geschrieben werden

$$\sigma'' = \frac{1}{2|\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2|}\mathfrak{E}^2\cdot\sum\alpha.$$

Die Feldstärke $\mathfrak{E}$ läßt sich aber leicht als $\frac{d\varphi}{dz}$ berechnen. Es wird dann

$$\frac{d\varphi}{dz} = \frac{2\pi}{\Delta|\mathfrak{b}_3|}\sum_k \sum_{l_1 l_2}' \frac{e_k e^{2\pi i(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k)[\mathfrak{b}_3\mathfrak{N}]} e^{2\pi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k,\mathfrak{b}_3)A}}{1-e^{-2\pi(A-iB)}};$$

endgültig hat dann σ'' folgende Form:

$$\sigma'' = \frac{2\pi^2}{\Delta^3|\mathfrak{b}_3|^3}\sum\alpha\left\{\sum_k \sum_{l_1 l_2}' \frac{e_k e^{-2\pi i(\mathfrak{r}_k-\mathfrak{r}_{k'})[\mathfrak{b}_3\mathfrak{N}]} e^{2\pi((\mathfrak{r}_{k'}-\mathfrak{r}_k)\mathfrak{b}_3)A}}{1-e^{-2\pi(A-iB)}}\right\}^2,$$

wobei k' einen Punkt der Oberfläche und k, l_1, l_2 des Halbgitters, ausgenommen die Oberfläche, definieren und die $\sum\alpha$ über alle Punkte einer Elementarmasche der Oberfläche zu erstrecken ist.

Das Abstoßungsglied habe ich in der Form berechnet, wie es Born und Stern[1]) angegeben haben. Es ist daher für NaCl:

$$\sigma''' = \frac{1}{|\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2|}\frac{e^2}{r_0}\frac{s_0(n)\,S_0(1)}{S_0(n)\,.\,n},$$

wo n den Abstoßungsexponenten bedeutet.

$s_0(1) = 1{,}7476$	$s_0(8) = 6{,}945$
$s_0(6) = 8{,}37$[2])	$s_0(10) = 6{,}422$

[1]) Enz. S. 743.

[2]) Die Werte, die sich aus der Tabelle XI in der Enz. ergeben, sind etwas zu klein. Heckmann hat schon mitgeteilt, daß die Reihen nicht weit genug entwickelt sind.

Während diese Werte für jede Ebene gleich bleiben, ändern sich die Werte von $s_0(n)$ von Ebene zu Ebene. Es ergibt sich folgende Tabelle:

n	6	8	10	∞
(100)	2,03	1,352	1,151	1
(311)	4,26	3,109	2,761	2,5
(211)	6,56	4,870	4,373	4
(111)	2,34	1,777	1,616	1,5
(221)	8,12	6,055	5,449	5
(331)	5,78	4,280	3,834	3,5
(110)	3,47	2,509	2,220	2
(210)	5,43	3,851	3,369	3

σ', σ'', σ''' sind so definiert, daß $\sigma = \sigma' - \sigma'' - \sigma'''$ ist.

Schließlich möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Born, der mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und ihr Wachsen mit stetem Interesse verfolgte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung.

Erste Mitteilung.

Von **Fritz Ribbeck** in Essen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1926.)

Zusammenstellung älterer Ergebnisse — Widerstandsmessung mit dem Kompensationsapparat. — Vorrichtungen zum Erhitzen in Öl und im Stickstoffstrom. — Reines Eisen und reines Nickel.

Einleitung.

Das Problem der Eisen-Nickel-Legierungen, das die metallographische Forschung seit mehreren Jahrzehnten beschäftigt, ist bis heute noch nicht zu einem positiven Abschluß gekommen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Änderungen der physikalischen Eigenschaften, die durch eine Änderung der Zusammensetzung oder der Temperatur oder der vorhergegangenen Wärmebehandlung bedingt sind, äußerst vielseitig und kompliziert sind, und daß es in den meisten Fällen nur möglich ist, die Änderung einer oder mehrerer physikalischen Eigenschaften nach einer der genannten Richtungen, d. h. entweder in Abhängigkeit von der Temperatur oder von der Zusammensetzung oder von der Wärmebehandlung zu untersuchen.

Aus diesem Grunde hat man in der physikalischen Abteilung der F. Kruppschen Versuchsanstalt in Essen damit begonnen, die physikalischen Eigenschaften der Eisen-Nickel-Legierungen der Reihe nach einer systematischen Untersuchung zu unterziehen. Nachdem J. Würschmidt[1]) mit der Veröffentlichung seiner Ergebnisse über die magnetischen Eigenschaften der Nickelstähle begonnen hat, soll die vorliegende Arbeit über eine nach einheitlichen Gesichtspunkten angestellte Untersuchung der spezifischen Widerstände der Eisen-Nickel-Legierungen berichten. Neben dem theoretischen Interesse verfolgt sie zugleich den praktischen Zweck, für die in der Technik vielfach als Widerstandsmaterial gebrauchten Eisen-Nickel-Legierungen die Werte des spez. Widerstandes unter eindeutig gegebenen Bedingungen (Temperatur und vorhergegangene Wärmebehandlung) festzulegen.

[1]) J. Würschmidt, Die magnetischen Eigenschaften der Nickelstähle, Kruppsche Monatshefte **6**, 182—184, 1925 und folgende Hefte.

Widerstandsmessungen an Nickelstählen sind bereits in verhältnismäßig großer Anzahl ausgeführt und in der Literatur beschrieben worden. Aber abgesehen davon, daß eine nach einheitlicher Methode für sämtliche Nickelgehalte und einen größeren Temperaturbereich durchgeführte Untersuchung überhaupt noch nicht vorliegt, sind viele dieser Messungen für den Physiker nur von geringem Wert. Denn einerseits sind manche von ihnen mit erheblichen Fehlern behaftet, andererseits werden häufig nicht die absoluten Werte der spez. Widerstände angegeben, sondern nur die Verhältnisse zu den Widerständen bei bestimmten Normaltemperaturen. Letzteres hat darin seinen Grund, daß viele der bisherigen

Tabelle 1.
Spezifischer Widerstand der Nickelstähle bei 20° in Mikrohm/cm.

Ni Proz.	Burgess und Aston [1]	Ingersoll [2]	Ruer und Schüz [3]	Boudouard [4]	Portevin [5]
	Weniger als 0,1 Proz. C		Weniger als 0,19 Proz. C		Weniger als 0,1 Proz. C
0	12,1	11,6	12	—	—
5	24	22	29	22	22
10	28	29	31	27,7	28,6
15	32	35	39	31,2	32,7
20	36	38	39	33,4	33,2
25	63	36	40	39,2	39,7
30	82	—	87	—	82,4
35	81	92	94		
40	(62)	74,1	81		
45	48	53	48		
50	(41,5)	44	43		
55	(36,5)	(38)	41		
60	(32,5)	(32)	30		
65	(29)	(28)	27		
70	(25)	(25)	27 (!)		
75	22,1	(22)	19		
80	(20)	(19,5)	18		
85	(17,5)	(17)	20 (!)		
90	(15,7)	15,5	22 (!)		
95	(13,5)	(13,3)	19 (!)	(Fleming)	
100	12,4	11,1	9	7,79	

[1]) C. F. Burgess and J. Aston: The magnetic and electrical properties of the iron-nickel-alloys. Met. and chem. Eng. 8, 23, 1910.

[2]) L. R. Ingersoll and others: Some physical properties of nickel-iron alloys. Phys. Rev. 16, 126, 1920.

[3]) R. Ruer und E. Schüz: Das System Eisen-Nickel. Metallurgie 7, 415, 1910.

[4]) O. Boudouard: Résistance électrique des aciers spéciaux. Rev. Mét. 9, 294, 1912.

[5]) A. Portevin, Contribution à l'étude de la résistance électrique des aciers spéciaux ternaires. Rev. Mét. 6, 1304, 1909.

Messungen nur Mittel zu dem rein metallographischen Zweck der Feststellung der Umwandlungstemperaturen waren, für den es nicht auf die absoluten Werte des spez. Widerstandes, sondern nur auf die Gestalt, d. h. gewisse Unstetigkeiten der Widerstandstemperaturkurven ankam.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten bisher vorliegenden Messungen des spez. Widerstandes der Nickelstähle bei 20° zusammengestellt.

Des bequemeren Vergleichs halber sind die Ergebnisse aller Autoren so umgerechnet, daß die Nickelgehalte von 5 zu 5 Proz. fortschreiten. Die eingeklammerten Zahlen sind durch Interpolation aus benachbarten Nickelgehalten gewonnen. Die Tabelle zeigt ziemlich große Differenzen, besonders bei 25 Proz. Ni. Ferner geht aus ihr hervor, daß für die reversiblen Stähle zuverlässige Messungen so gut wie gar nicht vorliegen.

Ähnlich steht es um unsere bisherigen Kenntnisse über die Abhängigkeit des Widerstandes der Nickelstähle von Temperatur und Wärmebehandlung. Auch hier liegen eine ganze Reihe wertvoller Einzelergebnisse vor, auf die näher einzugehen, der enge Raum verbietet, und die daher hier nur genannt sein mögen [1]) bis [8]). Doch fehlt es bisher an einer systematischen Untersuchung, welche sich über den gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 100 Proz. Nickel und über einen größeren Temperaturbereich erstreckt. Eine solche systematische Untersuchung soll den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden.

* * *

Bericht über die ausgeführten Versuche.

Die vorliegende Arbeit stellt sich eine doppelte Aufgabe, nämlich erstens die Feststellung der spezifischen Widerstände für alle Nickelgehalte

---

[1]) J. Hopkinson, Magnetic properties of nickel-iron-alloys, Proc. Roy. Soc. **96**, 23, 1889; Physical properties of nickel-steel, ebenda **97**, 138, 1890.

[2]) H. Le Chatelier, Sur la résistance du fer et de ses alliages aux températures élevées. C. R. **110**, 283, 1890.

[3]) Ch. Ed. Guillaume, Recherches sur les aciers au nickel. C. R. **125**, 235, 1897.

[4]) W. F. Barrett, W. Brown and R. A. Hadfield, Researches on the electrical conductivity and magnetic properties of upwards of one hundred different alloys of iron. Journ. Inst. Electr. Eng. **31**, 674, 1902, Nr. 156.

[5]) O. Boudouard, Determination of the points of allotropic changes of iron and its alloys by the measurement of the variations in the electric resistance. Journ. Iron and Steel-Inst. **63**, 299, 1902.

[6]) A. P. Schleicher und W. Guertler, Resistometrische Studien an einigen Eisen-Nickellegierungen. ZS. f. Elektrochem. **20**, 237, 1914.

[7]) D. and H. Hanson, The constitution of the nickel-iron-alloys. Engineering 1920, S. 621.

[8]) A. Portevin, Sur la résistance des aciers au nickel. C. R. **172**, 445, 1921.

und einen möglichst großen Temperaturbereich nach vorhergegangener, für alle Proben gleichartiger Wärmebehandlung, und zweitens die Untersuchung des Einflusses verschiedenartiger Wärmebehandlung auf den spezifischen Widerstand bei Zimmertemperatur. Allerdings konnte nur die erste der genannten Aufgaben mit einiger Vollständigkeit behandelt werden. Was die zweite betrifft, so beschränken sich die Untersuchungen auf den Einfluß der Behandlung mit flüssiger Luft und den des Abschreckens von 900° sowie des darauf folgenden „Anlassens" auf verschiedene Temperaturen.

I. Beschreibung der Versuche.

1. Das untersuchte Material. a) **Die Herstellung der Proben.** Die Güsse, denen die Proben (mit Ausnahme des Elektrolyteisens) entstammten, waren in der metallurgischen Abteilung der Versuchsanstalt erschmolzen. Es waren kleine Güsse von 1 bis $1^1/_2$ kg aus elektrisch geheizten Kruppschen Tiegelöfen. Nach dem Erstarren in den röhrenförmigen eisernen Gußformen wurde das Material zu Stangen ausgeschmiedet, sodann die Stangen etwa eine Stunde bei 800° ausgeglüht und nach dem langsamen Erkalten auf den gewünschten Durchmesser abgedreht.

b) **Die chemische Zusammensetzung der Proben.** Von jeder Stange wurden etwa 30 g Drehspäne im chemischen Laboratorium der

Tabelle 2.

	Ni Proz.	C Proz.	Mn Proz.	Si Proz.
1	0,00	0,00	0,07	Spur
2	5,50	0,09	0,50	0,02
3	9,5	0,12	0,29	0,18
4	9,55	0,59	0,35	0,18
5	14,7	0,06	0,45	0,01
6	19,2	0,03	0,32	0,15
7	24,5	0,16	0,79	0,18
8	25,0	0,07	0,68	0,28
9	27,7	0,31	0,73	0,28
10	29,15	0,18	0,57	0,18
11	29,9	0,18	0,78	0,16
12	35,2	0,13	0,34	0,13
13	44,6	0,04	0,30	Spur
14	50,3	0,05	1,57	Nicht bestimmt
15	56,5	0,06	1,86	„ „
16	65,0	0,03	1,34	0,01
17	73,8	0,01	1,40	0,03
18	85,35	0,03	1,26	0,02
19	98,17	0,06	0,16	0,07

Versuchsanstalt analysiert. Die chemische Zusammensetzung ergibt sich aus vorstehender Tabelle.

Die Zahlen der ersten Spalte geben die Summe der Gehalte an Co und Ni. Von einer besonderen Bestimmung des Kobaltgehaltes wurde abgesehen, um die Analysen zu vereinfachen. Ebenso wurde auf eine Bestimmung der sonstigen Verunreinigungen (Cu, Cr, S, P, Al) verzichtet, da die in Betracht kommenden Mengen die physikalischen Eigenschaften der Legierungen nur wenig beeinflussen. Die auf S. 786 hier mitgeteilte vollständige Analyse des verwendeten Nickels zeigt, daß diese Mengen äußerst gering waren. Der Kohlenstoffgehalt wurde möglichst niedrig gehalten. Wie notwendig dies war, um vergleichbare Meßergebnisse zu erhalten, zeigen die Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt (Probe 4 und 9), die zum Vergleich mit herangezogen wurden. Bei diesen fallen die gemessenen Widerstandswerte ganz aus der Reihe der übrigen heraus. Auch bei dem Stahl mit 24,5 Proz. Ni, der nur 0,16 Proz. C enthält, war dies der Fall. Auch diese Abweichung ist wahrscheinlich in erster Linie dem höheren Kohlenstoffgehalt (der 25 proz. Stahl enthält nur 0,07 Proz. C) zuzuschreiben. Der bei den nickelreichen Stählen vielleicht reichlich hoch erscheinende Mangangehalt war erforderlich, um das Material schmiedbar zu machen.

2. Die Messung der spezifischen Widerstände. a) Die Instrumente. Für die Ausführung der Widerstandsmessungen standen in der Versuchsanstalt ein Feußnerscher Kompensationsapparat (ausgeführt von Hartmann und Braun) von 11 000 Ohm Widerstand und ein Drehspulengalvanometer vom Deprez-d'Arsonval-Typ mit etwa 200 Ohm Spulenwiderstand zur Verfügung. Die Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers betrug bei dem gewählten Skalenabstand von 2,7 m etwa 2,4 mm Ausschlag für 10^{-6} Volt, war also ausreichend für die erreichbare Meßgenauigkeit von etwa 1 Proz., da die in den Proben vorkommenden Potentialdifferenzen 10^{-3} bis 10^{-2} Volt betrugen. (Nur bei einigen Messungen bei niedrigen Temperaturen kamen so kleine Potentialdifferenzen vor, daß eine größere Galvanometer-Empfindlichkeit wünschenswert gewesen wäre).

Die Kompensationsmethode bot gegenüber der sonst vielfach zu genaueren Widerstandsmessungen verwendeten Thomsonschen Doppelbrücke in ihrer gewöhnlichen Form den Vorteil, daß bei geeigneter Wahl der Probenabmessungen und der Stromstärke eine direkte Ablesung der gesuchten spezifischen Widerstände ermöglicht werden konnte und diese nicht erst durch zeitraubende Zwischenrechnungen aus den Versuchsdaten

berechnet zu werden brauchten. Bei der großen Anzahl der auszuführenden Messungen bedeutete dieser Umstand eine wesentliche Erleichterung.

Die Schaltung der Meßanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Die Stromstärke im Galvanometer G beträgt

$$i_g = \pm \frac{i\,w - i_1\,w_1}{w + w_1 + w_g}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet i den von der Batterie B gelieferten Hauptstrom, w den Widerstand der Probe, i_1 den von der Batterie B_1 gelieferten, durch den Kompensationsapparat gehenden Hilfsstrom, w_1 den am Kom-

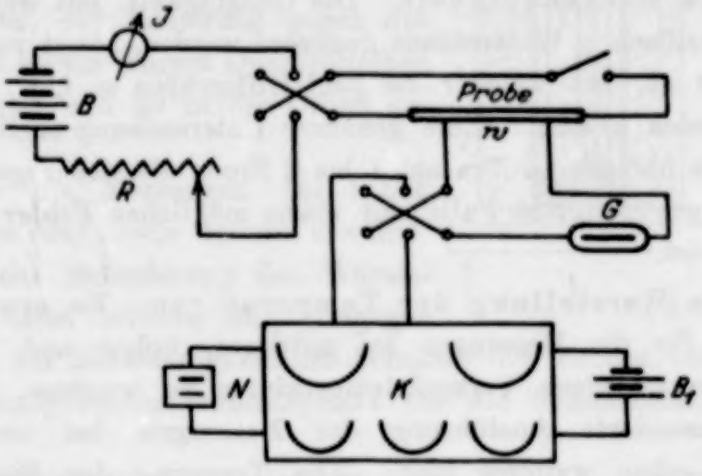


Fig. 1.

pensationsapparat eingestellten Widerstand und w_g den Widerstand des Galvanometers samt Zuleitungen. i_g verschwindet, wenn

$$i\,w = i_1\,w_1 \tag{2}$$

ist. Dann ist

$$w = \frac{i_1\,w_1}{i}, \tag{3}$$

und der gesuchte spezifische Widerstand

$$\sigma = w \cdot \frac{q}{l} = w_1 \cdot \frac{i_1}{l} \cdot \frac{q}{i}, \tag{4}$$

worin q der mittlere Querschnitt der Probe, l die zwischen den Galvanometerabzweigungen liegende Länge derselben ist. Damit nun σ direkt am Kompensationsapparat abgelesen werden kann, muß der dort eingestellte Widerstand w_1 bis auf eine Zehnerpotenz mit σ übereinstimmen,

also die Größe $\frac{i_1}{l} \cdot \frac{q}{i}$ eine Zehnerpotenz sein, was durch geeignete Wahl der vier Größen i, i_1, q, l zu erreichen ist.

b) Die Wahl der Meßgrößen. Bei gehöriger Berücksichtigung aller für die Wahl der Meßgrößen in Frage kommenden Faktoren erwiesen sich folgende Größen als zweckmäßig:

Hauptstromstärke i: 2 bis 3 Amp.
Hilfsstromstärke i_1: $^1/_{10}$ mA.
Probenlänge l: 10 cm.
Mittlerer Probenquerschnitt q 0,3 bis 0,4 qcm.

Bei dieser Wahl schwankte der am Kompensationsapparat einzustellende Widerstand w_1 zwischen 10 und 125 Ohm.

c) Die Meßgenauigkeit. Die Genauigkeit, mit welcher die gesuchten spezifischen Widerstände gemessen werden, hängt von derjenigen Genauigkeit ab, mit welcher die fünf Hilfsgrößen w, i, i_1, q und l bestimmt werden können. Eine genauere Untersuchung ergibt, daß q auf 4 Prom., die übrigen Größen auf 1 bis 2 Prom. als sicher gelten können, so daß im ungünstigsten Falle mit einem möglichen Fehler von 1 Proz. zu rechnen ist.

3. Die Herstellung der Temperaturen. Es erwies sich als notwendig, für die Messungen bei mittleren, hohen und tiefen Temperaturen verschiedene Versuchstemperaturen zu benutzen. Der Grund für die gesonderte Ausführung der Messungen bei tiefen Temperaturen ist ohne weiteres klar. Die Trennung der Messungen bei mittleren und bei hohen Temperaturen findet ihre Begründung in der verschiedenen Art des Temperaturausgleiches, der bei hohen Temperaturen sich durch Strahlung von selbst herstellt, bei mittleren durch Konvektion künstlich herbeigeführt werden muß. Es mußten also zwei verschiedene Öfen verwendet werden, die diesen Verhältnissen entsprachen. Beide Öfen waren elektrische Widerstandsöfen von zylindrischer Form. Die Heizung erfolgte bei beiden durch eine stromdurchflossene Spirale aus Chromnickelstahldraht (sogenannten Cekasdraht, der sich durch große Beständigkeit bei hohen Temperaturen auszeichnet), welche auf ein Heizrohr aus feuerfester Tonmasse aufgewickelt war.

a) Der erste Ofen, welcher für Messungen bei mittleren Temperaturen bestimmt war, ist in Fig. 2 im Durchschnitt wiedergegeben. Er war etwa 36 cm hoch und enthielt innerhalb des Heizrohres ein zylindrisches Messinggefäß mit Leinöl. (Zwischen das Heizrohr und den Blechmantel des Ofens war zum Zwecke des Wärmeschutzes Kieselgurerde

eingestampft.) Eine rasch laufende elektrisch betriebene Rührvorrichtung versetzte das Öl in kräftige Strömung. Zu diesem Zweck war das Ölgefäß durch eine senkrechte, oben und unten unterbrochene Scheidewand in zwei Kammern geteilt, von denen die eine die Probe und das Thermometer, die andere die Rührvorrichtung aufnahm.

In diesem Ofen wurden die Messungen bis zur Temperatur von 300° vorgenommen, welche 20° unterhalb des Siedepunktes des Öles lag. Die Probe wurde, nachdem die vier an ihr befestigten Drähte durch übergeschobene Quarzröhrchen gegeneinander isoliert waren, zur Isolierung gegen das Messinggefäß in ein kurzes Quarzröhrchen hineingeklemmt und so in das Ölbad getaucht.

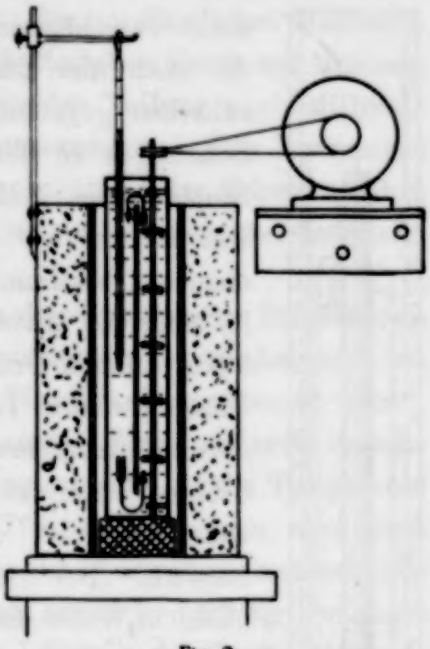
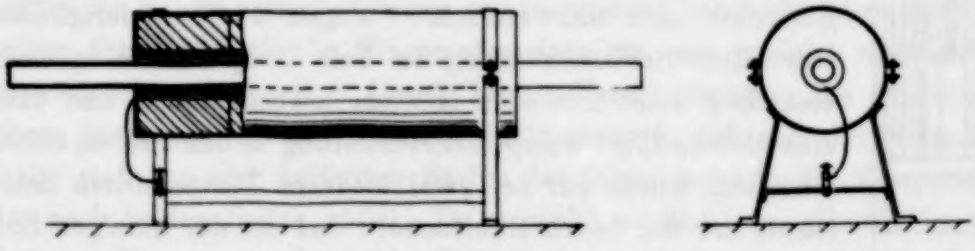


Fig. 2.

b) Für die Messungen bei hohen Temperaturen war, wie bereits erwähnt, eine künstliche Beförderung des Wärmeausgleiches nicht erforderlich. Dagegen trat hier in der Notwendigkeit des Schutzes der Proben vor Oxydatien ein neuer maßgebender Gesichtspunkt für die Versuchsanordnung auf.



a Fig. 3. b

Das Ideal wäre gewesen, sämtliche Messungen im Vakuum vorzunehmen. Um die Versuchsanordnung nicht unnötig zu komplizieren, wurde jedoch hierauf verzichtet und statt dessen die Proben im Stickstoffstrom untersucht. Der hierzu verwandte Ofen war von gleicher Art wie der bei mittleren Temperaturen benutzte und ist in Fig. 3 dargestellt. Dieser Ofen wurde aus technischen Gründen in horizontaler Lage benutzt, wie die Figur zeigt. In das Heizrohr des Ofens, der eine Länge von 60 cm hatte, wurden ein außen und innen glasiertes Porzellanrohr von 1 m Länge und $2^1/_2$ cm innerem Durchmesser

so hineingeschoben, daß die Enden zu beiden Seiten ungefähr gleich weit herausragten. Die Unterbringung der Probe und des zur Temperaturmessung dienenden Thermoelements in der Porzellanröhre zeigt Fig. 4.

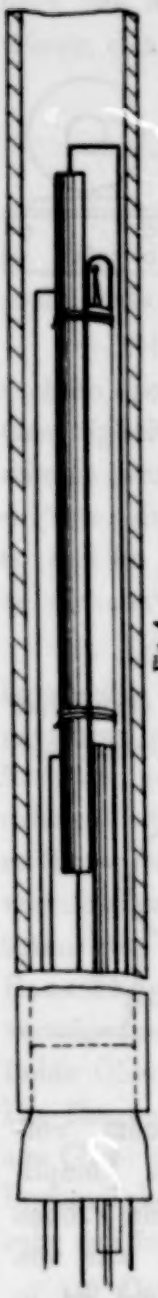


Fig. 4.

Die Röhre war auf beiden Seiten durch Gummistopfen luftdicht verschlossen. Die vier zur Probe führenden Drähte, die auch hier durch (in der Figur weggelassene) Quarzröhrchen gegeneinander isoliert waren, wurden durch enge Bohrungen in dem einen Stopfen hindurchgeführt. Dieser Stopfen wies noch zwei weitere Bohrungen auf: Die erste war für das aus Quarz bestehende Schutzrohr des Thermoelements bestimmt, das mit seinem zugeschmolzenen Ende bis über die Mitte der Röhre hinausragte und mit der Probe durch dünnen Draht fest zusammengebunden war. Die zweite Öffnung diente zur Aufnahme eines Glasröhrchens (in Fig. 4 ebenfalls fortgelassen), durch welches der durch den anderen Stopfen eingeleitete Stickstoff in ein Gefäß mit Wasser weiter geleitet wurde, aus dem er in Blasen ins Freie entwich. Der Stickstoff wurde in der hierfür allgemein üblichen Weise durch alkalische Pyrogallussäure und glühende Eisendrehspäne von Sauerstoff, durch konzentrierte Schwefelsäure von Wasserdampf befreit. Die Eisenspäne wurden von Zeit zu Zeit im Wasserstoffstrom reduziert.

c) Die Versuchsanordnung bei niederen Temperaturen gestaltete sich sehr einfach. Wegen der Schwierigkeiten, eine allmähliche Abkühlung auf tiefe Temperaturen in einem elektrisch nicht leitenden Medium herbeizuführen und dabei eine gleichmäßige Temperaturverteilung in den Proben sicherzustellen, wurde nur bei zwei niederen Temperaturen untersucht, der der festen Kohlensäure und der der flüssigen Luft. Die Proben wurden einfach in geeignete Gefäße, welche diese Stoffe enthielten, hineingetaucht.

4. Die Messung der Temperaturen. a) Mittlere Temperaturen. Die bei mittleren Temperaturen benutzten Quecksilberthermometer zeigten überall auf etwa 1^0 genau. Das Thermometer wurde stets in solcher Höhe aufgehängt, daß der herausragende Faden nur wenige Grade betrug, also nicht durch eine Korrektion berücksichtigt zu werden brauchte. Das Ende des Thermometers befand sich infolgedessen bald unter, bald über der Mitte der Probe. Doch dürfte bei der intensiven Rührung des Öles die hierdurch

entstehende Unsicherheit kleiner sein als diejenige, welche durch den herausragenden Faden entstanden wäre.

b) Hohe Temperaturen. Das bei hohen Temperaturen verwendete Thermoelement bestand aus zwei Drähten aus Platin und 10 proz. Platin-Rhodium, die aneinandergeschweißt waren. Ein empfindliches Millivoltmeter Westonscher Bauart (von Siemens & Halske) diente zur Messung der Thermospannungen. Dieses besaß außer der Teilung nach Millivolt eine Skale zur direkten Ablesung der Temperaturen. Das Instrument wurde vor Beginn der Messungen durch Beobachtung der Schmelzpunkte einiger reiner Metalle und der Siedepunkte von Wasser und Schwefel geeicht.

Die Enden des Thermoelements waren durch messingne Polklemmen mit den kupfernen Zuleitungen des Millivoltmeters verbunden und befanden sich in Glasröhrchen, welche in ein Wasserbad eingetaucht waren. Die Temperatur der Enden wurde in bekannter Weise dadurch berücksichtigt, daß die Ruhelage des Zeigers des Instruments auf die Temperatur des Wasserbades eingestellt wurde. Die Temperaturangaben sind nach Berücksichtigung der Eichungskorrektion bis auf 5° als genau anzusehen[1]). Zu der Unsicherheit der Temperaturmessung selbst kommt die Unsicherheit hinzu, welche dadurch entsteht, daß die Lötstelle des Thermoelements durch das Quarzrohr von der Probe getrennt war. Daß die Temperatur der Lötstelle nicht immer genau gleich der des nächsten Punktes der Probe war, zeigte sich dadurch, daß in den Proben auch dann thermoelektrische Kräfte auftraten, wenn das Instrument für beide Abzweigungsstellen der Probe gleiche Temperatur anzeigte, wie sogleich noch näher besprochen werden soll. Durch kleine Verschiebungen des Porzellanrohres innerhalb des Ofens wurde dafür gesorgt, daß sich die Mitte der Probe stets an der heißesten Stelle des Ofens befand, die Temperatur also nach beiden Seiten abfiel. Da es nicht möglich war, alle Stellen der Probe vollkommen auf gleiche Temperatur zu bringen, mußte die Temperaturverteilung in der Probe berücksichtigt werden, was auf folgende Weise geschah:

Die Temperatur wurde durch Verschieben des Thermoelements innerhalb seines Schutzrohres an fünf verschiedenen Stellen gemessen und daraus der Mittelwert berechnet, wobei die Messung in der Mitte mit doppeltem Gewicht berücksichtigt wurde. Die Temperaturmessungen wurden dadurch etwas erleichtert, daß die Temperaturdifferenzen in der

[1]) G. K. Burgess und H. Le Chatelier, Die Messung hoher Temperaturen. Berlin 1913.

Probe sich nur langsam änderten, so daß es genügte, die Temperaturverteilung von Zeit zu Zeit festzustellen. Die wahrscheinliche mittlere Temperatur wurde also in folgender Weise ermittelt: Zu der Ablesung am Instrument wurde die Eichungskorrektion addiert und von der so gemessenen Temperatur der Mitte der Probe eine durch die Temperaturverteilung bestimmte Zahl abgezogen, deren Wert zwischen 2 und 6° schwankte.

Die Temperatur der Probe wurde durch Verstärkung oder Schwächung des Heizstromes des Ofens mittels eines Regulierwiderstandes, die Temperaturverteilung innerhalb der Probe wurde durch Verschieben der Porzellanröhre im Ofen geregelt.

c) Tiefe Temperaturen. Auf eine Messung der niederen Temperaturen konnte verzichtet werden. Eine solche war bei fester Kohlensäure wegen der genau bekannten und, soweit hier in Betracht kam, unveränderlichen Temperatur dieses Stoffes (— 78°) nicht erforderlich. Bei der flüssigen Luft hätten etwaige Abweichungen von dem geschätzten Wert — 185° mit den vorhandenen Hilfsmitteln doch nicht mit Sicherheit erkannt werden können.

In diesem Zusammenhang muß noch ein Umstand besprochen werden, der die elektrischen Messungen komplizierte. Die im Galvanometerstromkreis wirksame elektromotorische Kraft ist nicht nur durch die durch Kompensationsapparat und Probe hindurchgeschickten Batterieströme bedingt, sondern auch durch die Temperaturverteilung in diesem Stromkreis. Sobald nämlich die beiden Abzweigungsstellen an der Probe sich auf ungleicher Temperatur befinden, treten an diesen Stellen thermoelektrische Kräfte auf, die auch dann das Galvanometer zum Ausschlag bringen, wenn $i w = i_1 w_1$ ist. Diese Thermokräfte können dadurch eliminiert werden, daß sie ihre Richtung beibehalten, wenn Haupt- und Galvanometerstrom kommutiert werden. Um den Galvanometerausschlag zum Verschwinden zu bringen, muß w_1 also bei der einen Stromrichtung vergrößert, bei der anderen verkleinert werden. Aus diesem Grunde mußten alle Messungen zweimal möglichst schnell nacheinander mit entgegengesetzten Strömen ausgeführt werden. Das Mittel aus den beiden am Kompensationsapparat eingestellten Werten galt als der spezifische Widerstand bei dem Mittel der zugehörigen Temperaturen.

II. Versuchsergebnisse.

1. Der spezifische Widerstand des reinen Eisens und des reinen Nickels. Um zunächst einen Anhaltspunkt für die Beurteilung

der angewandten Versuchsanordnung im Vergleich zu früheren Messungen zu gewinnen, erschien es zweckmäßig, zuerst Messungen an den beiden Endpunkten der Eisen-Nickelreihe, d. h. an möglicht reinem Eisen und Nickel anzustellen und die Ergebnisse mit denjenigen früherer Beobachter zu vergleichen.

a) Eisen. Der spezifische Widerstand reinen Eisens kann wegen des starken Einflusses, den bereits geringe Verunreinigungen ausüben, nur sehr schwer direkt beobachtet werden, sondern muß, wenn man nicht gerade Elektrolyteisen von ausgesuchter Reinheit zur Verfügung hat, indirekt durch Abziehen der von den einzelnen Verunreinigungen verursachten Widerstandserhöhungen erschlossen werden. Eine Handhabe hierzu bietet das in der Einleitung erwähnte Benedickssche Gesetz, das, auf eine mathematische Formel gebracht, folgendermaßen lautet:

$$\sigma = \sigma_0 + c_1 p_1 + c_2 p_2 + \cdots,$$

worin σ_0 der spezifische Widerstand des reinen Eisens, $p_1, p_2 \ldots$ die Prozentgehalte an den verschiedenen Verunreinigungen und $c_1, c_2 \ldots$ Konstanten sind, welche diesen Verunreinigungen eigentümlich und nach Benedicks ihren Atomgewichten umgekehrt proportional sind. Die Konstanten $\sigma_0, c_1, c_2 \ldots$ sind (letztere allerdings nicht genau in Übereinstimmung mit der von Benedicks vermuteten Beziehung) von Gumlich[1]) aus einer großen Anzahl von Beobachtungen empirisch bestimmt worden. Tabelle 3, welche aus einer Arbeit von F. Stäblein[2]) entnommen ist, enthält die von Gumlich und anderen Beobachtern für die Konstanten $c_1, c_2 \ldots$ usw. gefundenen Werte. Die Zahlen geben an, um wieviel Mikrohm-Zentimeter ein Prozent des betreffenden Elements den spezifischen Widerstand des Eisens erhöht.

Tabelle 3.

	Gumlich	Benedicks	Barett	Mahler
C (gebunden)	3,4	0,0	5	7
C (gelöst, Härtungskohle . .	29	26,8	—	—
Mn	4,7	5,9	8	5
Si	13,3	11,3	13	—
P	11,2	10,3	—	—
S	10,9	10,0	—	—
Cu	5,5	5,1	—	—
Cr	—	6,2	5	—
Al	11,6	11,8	14	—
W	—	1,75	2	—

[1]) E. Gumlich, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4**, 292, 1918, Nr. 3.
[2]) F. Stäblein, ZS. f. Phys. **20**, 209—228, 1923.

Für den Widerstand σ_0 des reinen Eisens bei 20° fand Gumlich folgende Werte:

Tabelle 4.

1.	Aus Material mit geringen Zusätzen an C, Si, Mn, Cu, Al	10 Mikrohm. cm
2.	Elektrolyteisen I	9,74
3.	„ II	9,92
4.	Aus Material mit abnehmendem C-Gehalt extrapoliert .	10,10
5.	„ „ „ „ Al- „ „ .	9,93
6.	„ „ „ „ Si- „ „ .	9,90
7.	„ „ „ „ Mn- „ „ .	9,98

d. h. im Mittel 9,94 Mikrohm.cm, welchen Wert wir heute als den wahrscheinlichsten betrachten dürfen.

In Übereinstimmung damit hat auch F. Stäblein[1]) aus seinen Messungen über den Einfluß des Kohlenstoffgehalts auf den spezifischen Widerstand von Eisen den Wert 10,0 durch Extrapolation bestätigen können. Meine eigenen Messungen ergaben für 20° den spezifischen Widerstand 10,10 Mikrohm.cm an einer Probe von Elektrolyteisen, welche nach der Analyse 0,07 Proz. Mn und 0,014 Proz. P und von Si, Cu, S, Cr nur Spuren enthielt. Berücksichtigt man nach Gumlich den Mangan- und Phosphorgehalt, so ergibt sich

$$\sigma_0 = 10{,}1 - 0{,}07 \,.\, 4{,}7 - 0{,}014 \,.\, 11{,}2 = 9{,}62$$

in befriedigender Übereinstimmung mit den von Gumlich an Elektrolyteisen gefundenen Werten.

Für die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes des Eisens von der Temperatur liegen aus neuerer Zeit Messungen von A. R. Meyer[2]) vor, der sie an Eisendrähten möglichster Reinheit, aber verschiedener Herkunft untersuchte. Interpoliert man aus seinen Messungsn bei 0° und 100° den Wert für 20°, so finden sich (auch bei Berücksichtigung der Verunreinigungen) ziemlich große Differenzen, was darauf schließen läßt, daß die angegebenen Werte des spezifischen Widerstandes fehlerhaft sind, wenn auch die Temperaturabhängigkeit richtig beobachtet wurde.

Außerdem liegen Messungen von F. Holborn[3]) an reinem Eisen vor. Holborn gibt nicht die spezifischen Widerstände selbst an, sondern die Widerstandsverhältnisse w_t/w_0 für verschiedene Temperaturen.

---

[1]) F. Stäblein, ZS. f. Phys. **20**, 209—228, 1923.

[2]) A. R. Meyer, Diss. Greifswald 1911; siehe auch Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 680, 1911 und Guertler, Metallographie, Bd. II, 2. Teil, S. 53.

[3]) F. Holborn, ZS. f. Phys. **8**, 58, 1922 und Ann. d. Phys. **59**, 145, 1919.

Um nun die Werte von Meyer und von Holborn mit den von mir gefundenen zu vergleichen, sind in der folgenden Tabelle 5 die Verhältniszahlen w_t/w zusammengestellt.

Tabelle 5.

t	Ribbeck	Holborn	Meyer
0°	1,00	1,00	1,00
100	1,64	1,66	1,66
200	2,48	2,47	2,43
300	3,48	3,49	3,41
400	4,60	4,65	4,62
500	6,04	6,04	6,06
600	7,64	—	7,71
700	9,60	—	9,93
800	11,9	—	11,87
900	12,8	—	12,59
1000	13,1	—	—

Die der Berechnung der Widerstandsverhältnisse zugrunde liegenden Beobachtungen werden im 3. Teil der Arbeit gegeben. Der spezifische Widerstand bei 0° wurde durch Extrapolation zu 8,90 Mikrohm.cm gefunden. Die Übereinstimmung der in der Tabelle enthaltenen Zahlen kann als durchaus befriedigend bezeichnet werden. Nur bei 700° besteht eine größere Differenz (etwa 3,4 Proz.) zwischen dem Werte von Meyer und dem meinigen. Doch ist hier mein Wert der wahrscheinlichere, da Meyer bei 700° einen Wendepunkt der Kurve findet, der nach meinen Messungen erst bei 770° liegt und genau mit dem Entmagnetisierungspunkt des Eisens übereinstimmt. Es erscheint bei dem komplizierten, von Meyer benutzten Verfahren zur Ermittlung der Temperaturen nicht ausgeschlossen, daß die Temperaturen um größere Beträge falsch gemessen wurden.

b) Nickel. Erheblich ungünstiger als beim Eisen liegen die Verhältnisse beim Nickel. Denn einerseits ist das Nickel nach den bisher vorliegenden Beobachtungen etwa ebenso empfindlich gegen Verunreinigungen wie das Eisen, andererseits hält es Verunreinigungen, insbesondere die chemisch schwer nachweisbaren gasförmigen mit großer Zähigkeit fest. Auf diesen Umstand in erster Linie dürfte die schlechte Schmiedbarkeit des gewöhnlichen Handelsnickels zurückzuführen sein. Ferner erklären sich daraus die großen Unterschiede, welche die physikalischen Eigenschaften verschiedener Nickelproben gewöhnlich aufweisen. Z. B. schreibt Williams[1]), daß es nach seinen Beobachtungen „unmöglich sei, zwei

[1]) S. R. Williams, School Sc. and Math. **22**, 860, 1923.

Proben mit den gleichen magnetischen Eigenschaften zu finden". Auch in den bisher ausgeführten Bestimmungen des spezifischen Widerstandes von Nickel kommt diese Sachlage zum Ausdruck. Schwanken doch die bis jetzt für σ_0 gefundenen Werte zwischen 6,93 und 12,32 Mikrohm.cm [1]).

Ein weiterer ungünstiger Umstand besteht darin, daß wegen des geringeren technischen Interesses der spezifische Widerstand des Nickels bei weitem nicht in dem Maße die Forschung beschäftigt hat, wie der des Eisens, so daß z. B. eine dem Benedicksschen Gesetz analoge Regel bzw. eine empirische Bestimmung des Einflusses der einzelnen in Betracht kommenden Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand des Nickels noch fehlt.

Die von mir untersuchte Nickelprobe, die aus sogenanntem „Granaliennickel" hergestellt und nach dem Gießen mit großer Vorsicht geschmiedet worden war, enthielt folgende Verunreinigungen:

C Proz.	Si Proz.	Mn Proz.	P Proz.	S Proz.	Cu Proz.	Cr Proz.	Co Proz.	Fe Proz.	Al Proz.
0,06	0,07	0,16	0,018	0,005	0,19	0,05	0,56	0,55	0,17

Ein anderer aus dem gleichen Material hergestellter Guß, welcher direkt in Form dünner Stäbe gegossen war, hatte sich teils schon auf der Drehbank durch vorzeitigen Bruch, teils in einer fertig gedrehten Probe durch deren abnorm hohen Widerstand als unbrauchbar erwiesen.

Die untersuchte Probe hatte bei 20° einen spezifischen Widerstand von 10,6 Mikrohm.cm. Dieser Wert liegt etwa in der Mitte zwischen den äußersten von anderen Beobachtern gefundenen. So fanden [2]) Dewar und Fleming 13,8, Niccolai 13,5, Jaeger und Diesselhorst 12,1 und Fleming 7,79.

Da, wie gesagt, über den Einfluß der Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand des Nickels keine zuverlässigen zahlenmäßigen Angaben vorliegen, so kann der spezifische Widerstand des reinen Nickels aus dem meines verunreinigten Materials nicht berechnet werden. Nur so viel läßt sich aus meiner Messung schließen, daß die Verunreinigungen im Nickel nicht die gleichen Widerstandserhöhungen hervorrufen wie im Eisen. Denn wenn man die Wirkung der Verunreinigungen mit den für Eisen geltenden Gumlichschen Konstanten unter Vernachlässigung der Beimengungen an Kobalt und Eisen berechnet, ergibt sich für Reinnickel

[1]) Siehe Guertler, Metallographie, Bd. II, 2. Teil, S. 58.
[2]) Ebenda, a. a. O.

ein spezifischer Widerstand bei 20° von 4,94 Mikrohm.cm, ein Wert, der so beträchlich unter dem niedrigsten bis jetzt gefundenen Werte 7,79 liegt, daß er als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden muß[1]).

In Tabelle 6 sind die von mir gefundenen Widerstandsverhältnisse mit denen von Holborn[2]) und Niccolai[2]) zusammengestellt.

Tabelle 6.

t	Ribbeck	Handelsnickel	Holborn Reinnickel	Niccolai
0°	1,00	1,00	1,00	1,00
100	1,43	1,52	1,67	1,68
200	2,01	2,18	2,53	—
300	2,74	3,04	3,66	—
400	3,54	4,08	4,91	4,18
500	3,92	4,53	—	—

Die der Tabelle zugrunde liegenden Beobachtungen werden im 2. und 3. Teil dieser Arbeit wiedergegeben. Der spezifische Widerstand bei 0° wurde durch Extrapolation zu 10,0 Mikrohm.cm gefunden. Die Unterschiede meiner Zahlen gegen die des Holbornschen Handelsnickels sind erheblich kleiner als die der beiden Holbornschen Nickelsorten untereinander. In Anbetracht der starken Verunreinigungen des von mir untersuchten Nickels muß diese Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden. Übrigens zeigt die Tabelle, daß der prozentuale Einfluß der Verunreinigungen mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Infolgedessen stimmen die Verhältnisse w_{500}/w_{400} bei Holborn und mir bereits fast genau überein.

[1]) Aus den Angaben in Guertlers Handbuch, Bd. II, 2. Teil, Heft 6, S. 533 würde sich etwa 8,7 Mikrohm.cm ergeben, wobei jedoch C, Si, S, P nicht berücksichtigt werden konnten, da für diese Elemente keine Angaben gemacht werden. Der Einfluß des Aluminiums wurde nach Angaben von Broniewski (Guertler, ebenda, S. 475) über den spezifischen Widerstand der Ni-Al-Legierungen berechnet.

[2]) Siehe Guertler, a. a. O.

Zur Frage des räumlich ausgedehnten Elektrons in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von V. Fréedericksz und A. Isakson in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1926.)

Allgemeiner Überblick. Einstein bewies[1]), daß die dauernde Existenz des räumlich ausgedehnten Elektrons mit Hilfe der 10 Gravitationspotentiale und der 10 das elektromagnetische Feld charakterisierenden Größen zu erklären möglich ist.

Die Beziehung:

$$g^{ik} E_{ik} = 0,$$

wo

$$4\pi E_{ik} = -h_{i\alpha} h_{k\beta} g^{\alpha\beta} + \tfrac{1}{4} g_{ik} h_{\alpha\beta} h^{\alpha\beta}$$

und h_{ik} die kovarianten Komponenten des elektromagnetischen Tensors sind, führte Einstein zur Voraussetzung der Gleichung:

$$-\varkappa E_{ik} = K_{ik} - \tfrac{1}{4} g_{ik} K.$$

(Hier ist K_{ik} der wohlbekannte Krümmungstensor und K der Krümmungsskalar.)

Daraus folgt:

$$\frac{1}{4\pi} h_{i\sigma} \varepsilon^{\sigma} + \frac{1}{4\varkappa} \frac{\partial K}{\partial x_i} = 0,$$

wo ε^{σ} die Komponenten des Viererstroms sind.

Diese Beziehung zeigt, daß die Lorentzsche Kraft $\frac{1}{4\pi} h_{i\sigma} \varepsilon^{\sigma}$ durch

$$-\frac{1}{4\varkappa} \frac{\partial K}{\partial x_i}$$

kompensiert wird.

In dieser Untersuchung haben wir die Frage über die die Materie bestimmenden Parameter auf eine allgemeinere Weise gestellt.

Neben dem elektrischen Energietensor E_{ik} führen wir einen materiellen Tensor M_{ik} ein. Über diesen letzteren Tensor machen wir keine speziellen Voraussetzungen.

Ist es möglich, bei irgend einer Koordinatentransformation zu einem kugelsymmetrischen Felde überzugehen, so hängen die 16 Komponenten M_{ik} höchstens von zwei willkürlich wählbaren Parametern ab. Zusammen mit diesen willkürlichen Parametern und denjenigen, die in den g_{ik}, h_{ik} und ε^{σ} noch enthalten sind, hat man im ganzen sechs Parameter und,

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 349.

sobald man nur die Gleichungen des Gravitationsfeldes und die Maxwellschen Gleichungen berücksichtigt, drei Gleichungen zur Bestimmung derselben. Andere Beziehungen müssen noch herangezogen werden, um alle sechs Parameter zu bestimmen. So z. B. werden, um den Einsteinschen Fall zu erreichen, zwei spezielle Voraussetzungen gemacht, die zwar als die einfachsten erscheinen, aber nicht zwingend sind.

Den Einsteinschen Fall haben wir speziell untersucht und sind zu den folgenden Ergebnissen gekommen:

1. Die materielle Energie (nicht die Gravitationsenergie) des einzelnen Elektrons ist $^1/_4$ seiner Massenenergie.

Wir folgen hier der von F. Klein[1]) aufgestellten Terminologie, indem wir unter der Massenenergie das Integral

$$-\frac{c^2}{\varkappa}\iiint (K_i^4 - \tfrac{1}{2}\delta_i^4 K)\sqrt{g}\,dx^1\,dx^2\,dx^3$$

oder (im Falle, wenn das kosmologische Glied zu berücksichtigen ist) das Integral

$$-\frac{c^2}{\varkappa}\iiint (K_i^4 - \tfrac{1}{2}\delta_i^4 K + \delta_i^4\lambda)\sqrt{g}\,dx^1\,dx^2\,dx^3,$$

verstehen; unter der Gravitationsenergie verstehen wir das Integral

$$-\frac{c^2}{\varkappa}\iiint t_i^4\sqrt{g}\,dx^1\,dx^2\,dx^3,$$

wo t_k^i der Quasitensor der Gravitationsenergie ist.

Wir nehmen an, daß die Massenenergie aus zwei Summanden besteht, aus der materiellen Energie und aus der Energie des elektromagnetischen Feldes.

In der oben angeführten Abhandlung kommt Einstein zu dem Ergebnis, „daß von der die Materie konstituierenden Energie drei Viertel auf das elektromagnetische, ein Viertel auf das Gravitationsfeld entfällt". Es ist leicht aus den Ausführungen Einsteins zu schließen, daß seine „Energie des Gravitationsfeldes" mit unserer materiellen Energie zusammenfällt.

Doch ist der Satz von Einstein, a) nur für Mittelwerte anwendbar, und b) mit Berücksichtigung des kosmologischen Gliedes aufgestellt.

2. In den zwei von uns untersuchten Sonderfällen des räumlich ausgedehnten Elektrons gilt in der gut bekannten Formel

$$ds^2 = -\gamma^{-1}dr^2 - r^2(d\Theta^2 + \sin^2\Theta\,d\varphi^2) + \gamma dc^2t^2$$

[1]) F. Klein, Integralform der Erhaltungssätze usw. Nachrichten Kgl. Ges. zu Göttingen 1918, Formeln (4) und (32).

für y der Ausdruck

$$y = 1 - \frac{2mk}{rc^2} + \frac{ke^2}{r^2c^4}.$$

m und e werden hier nicht als Integrationskonstanten erhalten, sondern werden als invariante Masse und Ladung (im Sinne der speziellen Relativitätstheorie) berechnet.

3. In diesen beiden Fällen sind Massenenergie und materielle Energie positiv; wir bemerken, daß die Masse in der Mieschen Theorie negativ ist. Diese Frage wird von Einstein nicht berührt.

4. Es ist für den Aufbau des räumlich ausgedehnten Elektrons nicht notwendig, die kosmologische Hypothese anzunehmen, es ist nicht notwendig vorauszusetzen, daß die skalare Krümmung K im leeren Raume von Null verschieden ist.

§ 1.

Der Energietensor. Festsetzung der Differentialgleichungen.

1. Die Voraussetzungen. a) Die Massenenergie. Wir werden im folgenden die Komponenten des materiellen Energietensors mit E_{ik} und die Komponenten des Energietensors des elektromagnetischen Feldes mit M_{ik} bezeichnen. Die Komponenten des fundamentalen metrischen Tensors seien g_{ik}.

Bekanntlich haben wir

$$K_{ik} = \frac{\partial \left\{ \begin{matrix} i\,\sigma \\ \sigma \end{matrix} \right\}}{\partial x_k} - \frac{\partial \left\{ \begin{matrix} i\,k \\ \sigma \end{matrix} \right\}}{\partial x_i} + \left\{ \begin{matrix} i\,\alpha \\ \sigma \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k\,\sigma \\ \alpha \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} i\,k \\ \alpha \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha\,\sigma \\ \sigma \end{matrix} \right\}$$

und

$$K = g^{ik} K_{ik}.$$

Wir setzen nun voraus, daß die Massenenergie

$$K_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} K$$

mit M_{ik} und E_{ik} durch die Beziehung

$$K_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} K = -\varkappa (E_{ik} c^{-2} + M_{ik}) \quad (\varkappa = 1{,}87\, 10^{-27}) \qquad (1)$$

verknüpft ist.

b) Das elektromagnetische Feld. Für das elektromagnetische Feld nehmen wir an, daß es durch die verallgemeinerten Maxwellschen Gleichungen:

$$\frac{\partial h_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial h_{li}}{\partial x_k} + \frac{\partial h_{ik}}{\partial x_l} = 0,$$

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, h^{i\sigma}}{\partial x_\sigma} = \varepsilon^i$$

vollständig bestimmt ist.

Hier sind die h_{ik} die Komponenten des antisymmetrischen Tensors des elektromagnetischen Feldes und ε^i die Komponenten der Vierer-stromdichte:

$$g = -|g_{ik}|.$$

Wollen wir das Feld im Gaußschen Maßsystem ausdrücken, so wird der elektromagnetische Energietensor die Form

$$E_{ik} = \frac{1}{4\pi}(-h_{i\alpha}\,h_{k\beta}\,g^{\alpha\beta} + \tfrac{1}{4}\,g_{ik}\,h_{\alpha\beta}\,h^{\alpha\beta}) \tag{2}$$

haben.

2. Über die die Materie bestimmenden Parameter. a) Allgemeines. Wir nehmen an, daß der materielle Energietensor M_{ik} im allgemeinen von g_{ik} und einigen anderen Parametern abhängen wird. Diese letzteren sind von uns als die die Materie bestimmenden Parameter bezeichnet.

Es wird keine Voraussetzung über eine funktionelle Abhängigkeit zwischen diesen Parametern und dem elektromagnetischen Felde gemacht. Doch werden wir folgende Bedingungen aufstellen:

1. $M_{ik} = 0$, wenn $\varepsilon^i = 0$ und umgekehrt: $\varepsilon^i = 0$, wenn $M_{ik} = 0$ ist. Diese Bedingung muß nur im Falle des endlich ausgedehnten Elektrons exakt erfüllt sein.

2. Die Parameter, welche die Materie bestimmen, hängen nur von g_{ik}, h_{ik} und ε^i ab.

3. Die invariante Masse (im Sinne der speziellen Relativitätstheorie) muß positiv sein.

In den von uns weiter untersuchten Spezialfällen werden diese Bedingungen ohne Einführung besonderer Einschränkungen erfüllt.

b) Hydrodynamische Hypothese. Wenn wir uns die Materie als kontinuierliche Flüssigkeit vorstellen, so werden wir sie mit zwei skalaren Größen charakterisieren, mit dem negativen Druck p und der Dichte ϱ.

In diesem Falle werden wir dem materiellen Energietensor folgenden Ausdruck geben:

$$M_{ik} = V_i V_k \varrho + (g_{ik} - V_i V_k) p.$$

Hier ist $V_i = g_{i\sigma} V^\sigma$, $V^\sigma = \dfrac{dx^\sigma}{ds}$ und $ds = \sqrt{g_{ik}\,dx^i\,dx^k}$. Im Falle des statischen kugelsymmetrischen Feldes ist:

$$M_{11} = g_{11}\,p, \quad M_{22} = g_{22}\,p, \quad M_{33} = g_{33}\,p, \quad M_{44} = V_4^2\,\varrho$$

und $M_{ik} = 0$, für $i \neq k$; dies entspricht der gewohnten Vorstellung der ruhenden Flüssigkeit, die sich unter der Wirkung der von dem Zentrum gerichteten Kräfte befindet.

c) Über die physikalische Interpretation der die Materie bestimmenden Parameter. Die hydrodynamische Hypothese ist uns nur deswegen angenehm, weil sie uns die Materie in den gewohnten Bezeichnungen beschreiben läßt. Doch haben wir keinen Grund, zu glauben, daß es im allgemeinen Falle möglich ist.

Die weitere Besprechung der Parameterfrage überlassen wir dem nächsten Punkte.

3. Die Energiegleichungen und die Maxwellschen Gleichungen in dem kugelsymmetrischen Felde. Die Anzahl der die Materie bestimmenden Parameter. a) Die Gleichungen. Es ist bekannt[1]), daß das elementare Intervall in der Welt (Raum–Zeit) für den Fall des statischen kugelsymmetrischen Feldes den folgenden Ausdruck haben kann:

$$ds^2 = -e^{\lambda}dr^2 - r^2(d\Theta^2 + \sin^2\Theta\, d\varphi^2) + e^{\nu}dc^2t^2.$$

Die Größen λ und ν hängen nur von r ab. Dieser Ausdruck ist zu erhalten, indem wir in die allgemeine Formel $ds^2 = g_{ik}dx^i dx^k$ die Bezeichnungen einführen:

$$x_1 = r,\quad x_2 = \Theta,\quad x_3 = \varphi \quad \text{und} \quad x_4 = ct$$

und setzen:

$$g_{11} = -e^{\lambda},\quad g_{22} = -r^2,\quad g_{33} = -r^2\sin^2\Theta,\quad g_{44} = e^{\nu},$$

$g_{ik} = 0$, für $i \neq k$. Mit dieser Festsetzung ist:

$$\sqrt{g} = e^{\frac{\lambda+\nu}{2}} r^2 \sin\Theta.$$

Mit Hilfe der schon angegebenen Formeln[1]) ist es leicht, aus (1) die folgenden Gleichungen zu bekommen:

$$\left.\begin{aligned}
0 &= -\varkappa M_{ik}\ (i \neq k),\\
-\frac{\nu'}{r} - \frac{1-e^{\lambda}}{r^2} &= -\varkappa M_{11} + \frac{\varkappa}{8\pi} f^2 e^{-\nu} c^{-2},\\
-\frac{1}{2}\left(\nu'' - \frac{1}{2}\lambda'\nu' + \frac{1}{2}\nu'^2 + \frac{\nu'-\lambda'}{r}\right) &= -\varkappa M_{22}\frac{e^{\lambda}}{r^2} - \frac{\varkappa}{8\pi} f^2 e^{-\nu} c^{-2},\\
-\frac{1}{2}\left(\nu'' - \frac{1}{2}\lambda'\nu' + \frac{1}{2}\nu'^2 + \frac{\nu'-\lambda'}{r}\right) &= -\varkappa M_{33}\frac{e^{\lambda}}{r^2\sin^2\Theta} - \frac{\varkappa}{8\pi} f^2 e^{-\nu} c^{-2},\\
\text{und}\quad -\frac{\lambda'}{r} + \frac{1-e^{\lambda}}{r^2} &= -\varkappa M_{44} e^{-\nu+\lambda} c^{-2} - \frac{\varkappa}{8\pi} f^2 e^{-\nu} c^{-2}.
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

[1]) A. S. Eddington, The mathematical theory of Relativity. Cambridge 1923.

Die Maxwellschen Gleichungen gehen in unserem Falle in die einzige Gleichung

$$\frac{de^{-\frac{\lambda+\nu}{2}} fr^2}{dr} = r^2 e^{\frac{\lambda+\nu}{2}} \varepsilon^4 \tag{4}$$

über. Hier ist

$$h_{14} = f, \quad \lambda' = \frac{d\lambda}{dt} \quad \text{und} \quad \nu' = \frac{d\nu}{dt}$$

gesetzt.

h_{14} ist die einzige Komponente des elektromagnetischen Tensors, die im statischen kugelsymmetrischen Felde von Null verschieden sein kann.

b) Die Anzahl der Parameter. Es ist leicht aus den aufgestellten Gleichungen zu schließen, daß alle $M_{ik} = 0\,(i \neq k)$ sind, und

$$M_{33} = M_{22} \sin^2 \Theta \tag{5a}$$

ist.

Mit Rücksicht auf die bekannte Beziehung $g^{ik} E_{ik} = 0$ werden wir aus (1) die folgende Formel bekommen:

$$\varkappa g^{ik} M_{ik} = K.$$

In unserem Falle nimmt sie die folgende Gestalt an:

$$-e^{-\lambda} \varkappa M_{11} - \frac{2\varkappa}{r^2} M_{22} + \varkappa e^{-\nu} M_{44} = K. \tag{5b}$$

So wird der materielle Energietensor höchstens mit zwei linear unabhängigen Parametern funktionell verbunden sein, wenn es möglich ist, bei irgend einer Koordinatentransformation zum kugelsymmetrischen Felde überzugehen.

Führen wir zwei Invarianten σ und q ein und setzen:

$$M_{11} = -e^{\lambda} q, \quad M_{44} = e^{\nu} \sigma, \tag{6a}$$

so folgt aus (5b)

$$M_{22} = -\frac{r^2}{2\varkappa}[K - \varkappa(\sigma + q)]. \tag{6b}$$

Dabei enthalten wir uns der Darstellung des allgemeinen Ausdrucks für M_{ik}. Die Komponenten M_{ik} in dem anderen Koordinatensystem sollen mit Hilfe der allgemeinen Regeln der Tensortransformation berechnet werden.

§ 2.

Die Energiedichte der speziellen Relativitätstheorie und Integration der Gleichungen im Falle des statischen kugelsymmetrischen Feldes.

1. Die drei Differentialgleichungen. Mit Bezugnahme auf die Formel (5) oder (6) ist es leicht zu schließen, daß nur zwei von den

Energiegleichungen (3) linear unabhängig sind, und diese Gleichungen werden bei uns durch äquivalente Gleichungen:

$$\lambda' + \nu' = \varkappa r e^{\lambda}(\sigma - q), \tag{7a}$$

$$-\frac{\lambda'}{r} + \frac{1-e^{\lambda}}{r^2} = -\varkappa\sigma e^{\lambda} - \frac{\varkappa}{8\pi} f^2 e^{-\nu} c^{-2} \tag{7b}$$

ersetzt. Diese Gleichungen bilden zusammen mit der Maxwellschen

$$\frac{d e^{-\frac{\lambda+\nu}{2}} f r^2}{dr} = r^2 e^{\frac{\lambda+\nu}{2}} \varepsilon^4 \tag{7c}$$

ein System aus drei Gleichungen, durch welche die sechs Größen λ, ν, σ, q, f und ε^4 verbunden sind.

2. Die Energiedichte und Integration der Gleichungen. Setzen wir

$$K_4^4 - \frac{1}{2}\delta_4^4 K = \varkappa\left(\sigma + \frac{1}{8\pi} f^2 e^{-\frac{\lambda+\nu}{2}} c^{-2}\right) = \eta$$

und

$$y = e^{-\lambda},$$

so nimmt (7b) die Form:

$$y' r + y - 1 = -\eta r^2$$

an. Die Integration dieser Gleichung mit Rücksicht auf die Bedingung $y(0) \neq \pm\infty$ gibt:

$$y(r) = 1 - \frac{1}{r}\int_0^r \eta r^2 dr. \tag{8a}$$

Aus (7a) folgt:

$$\nu(r) = -\lambda(r) + \varkappa\int_0^r r e^{\lambda}(\sigma - q)\, dr, \tag{8b}$$

wenn wir die Bedingung $\nu(0) = 0$ annehmen werden.

Setzen wir

$$u = f e^{-\frac{\lambda+\nu}{2}} \quad \text{und} \quad 4\pi\varepsilon_0 = e^{\frac{\lambda+\nu}{2}}\varepsilon^4,$$

so geht die Gleichung (7c) in

$$\frac{dr^2 u}{dr} = 4\pi\varepsilon_0 r^2$$

über. Hieraus erhalten wir bei der Annahme $u(0) \neq \pm\infty$

$$u(r) = \frac{4\pi}{r^2}\int_0^r r^2 \varepsilon_0 dr. \tag{8c}$$

Die Ausdrücke (8a), (8b), (8c) zusammen mit dem Ausdruck

$$\eta = \varkappa\left(\sigma + \frac{1}{8\pi} u(r) c^{-2}\right) \tag{8d}$$

bestimmen vier Größen f, λ, ν, σ durch drei Größen η, ε_0, q.

So erhält man λ aus (8a), u aus (8c), σ aus (8d) und endlich, ν aus (8b).

3. Zwei Sonderfälle. a) Soll $\sigma = q$ sein, so folgt aus (7a), daß die notwendige und hinreichende Bedingung dafür in der Beziehung

$$\lambda' + \nu' = 0$$

besteht. Die Beziehung (8a) bleibt dabei unverändert. Aus (8b) folgt $\lambda = -\nu$, und deswegen auch $u = f$ und $4\pi\varepsilon_0 = \varepsilon^4$.

b) Die hydrodynamische Hypothese. Um zum hydrodynamischen Falle zu gelangen, haben wir

$$\sigma + 3q = \frac{1}{\varkappa} K$$

zu setzen. (Damit ist nur die notwendige Bedingung erfüllt.)

Schreiben wir weiter $-\varrho$ statt σ und $-p$ statt q, so folgt:

$$p = \frac{1}{3\varkappa} K - \frac{1}{3}\varrho. \tag{9}$$

Die Formeln (8a) und (8c) bleiben hier unverändert. Die Formel (8b) geht in

$$\nu(r) = -\lambda(r) + \frac{1}{3}\varkappa \int_0^r r\, e^{\lambda}\left(4\varrho - \frac{1}{\varkappa} K\right) dr$$

und (8d) in

$$\eta = \varkappa\left(\varrho + \frac{1}{8\pi} u^2(r)\, c^{-2}\right)$$

über.

Wird noch die zweite Bedingung $p = \varrho$ eingeführt, so folgt aus (9), daß

$$p = \varrho = \frac{1}{4\varkappa} K \tag{10}$$

ist, was dem Einsteinschen Falle entspricht.

In den Bezeichnungen der makroskopischen Physik können wir die Festsetzung $p = \varrho$ so umschreiben, als ob die Materie ein „vollständiges Gas" wäre mit der Gaskonstante:

$$-p\frac{1}{\varrho} = -1.$$

Im nächsten Paragraphen wird die Idealgashypothese ausführlicher untersucht.

Hier möchten wir noch die Frage stellen, ob die Beziehung (10) die einzig mögliche ist, welche die folgenden Bedingungen befriedigt.

a) Die Materie ist nur mit Hilfe eines einzigen Parameters bestimmt.

b) Der eine einzige die Materie bestimmende Parameter hängt linear von $\dfrac{\partial^2 g_{ik}}{\partial x_e \partial x_m}$ ab.

Wir setzen der ersten Annahme entsprechend

$$\sigma = q.$$

Da der einzige linear von g_{ik} und deren ersten und zweiten Ableitungen abhängige Skalar der Krümmungsskalar ist, so muß σ von K linear abhängen:

$$q = a + bK \qquad (a \text{ und } b \text{ sind konstant}).$$

Die allgemeinen Formeln (6) werden jetzt die Gestalt

$$M_{11} = -e^{-\lambda}(a + bK),$$

$$M_{22} = -\frac{r^2}{2\varkappa}[K(1 - 2\varkappa b) - 2\varkappa a],$$

$$M_{44} = -e^{-\nu}(a + bK)$$

annehmen.

Die Bedingung (5) ist identisch erfüllt.

Nur im Falle, daß wir die Bedingung

$$K\left(\frac{1}{2\varkappa} - b\right) - a = a + bK$$

hinzufügen, erhalten wir $a = 0$ und $b = \frac{1}{4\varkappa}$.

4. Beziehungen zwischen η, f und K. Zum Schlusse dieses Paragraphen möchten wir noch einige Formeln aufstellen.

Eine einfache Rechnung gibt:

$$K = -\left(y'' + \frac{4y'}{r} + 2\frac{y-1}{r^2} + 3(\sigma - q) + \frac{1}{2}\frac{r^2}{q}(\sigma - q) + \frac{1}{2}r\frac{y'}{y}(\sigma - q) + r(\sigma' - q')\right).$$

Mit Rücksicht auf (8a) kann diese Formel in

$$K = 4\eta + r\eta' - \frac{(\sigma - q)}{2y}(\sigma y + ry' + r^2) - r(\sigma' - q')$$

übergeführt werden.

Im Falle $\sigma = q$ erhält man:

$$K = 4\eta + r\eta'. \tag{11}$$

Im Falle der Idealgashypothese können wir aus (11) mit Hilfe von

$$\eta = \varkappa\left(\frac{1}{4\varkappa}K + \frac{1}{8\pi}f^2c^{-2}\right)$$

die Beziehung

$$\eta' = -\frac{\varkappa}{2\pi}\frac{f^2}{r}c^{-2} \tag{12}$$

ableiten.

§ 3.

Die Idealgashypothese. (Die Einsteinsche Hypothese.)

Die Hypothese ist von uns mit dem Namen Einsteins deswegen verknüpft, weil er der erste war und, soweit uns bekannt ist, der einzige, welcher die Beziehung

$$-\varkappa E_{ik} = K_{ik} - \tfrac{1}{4} g_{ik} K \tag{13}$$

voraussetzte.

Es ist leicht, diese Gleichungen aus (1) zu bekommen, wenn man die Beziehungen

$$M_{ik} = V_i V_k \varrho + (g_{ik} - V_i V_k) p = \frac{1}{4\varkappa} g_{ik} K,$$

welche im Falle der Idealgashypothese gelten, berücksichtigt.

Wenn wir nicht von (1), sondern von den Gleichungen mit dem kosmologischen Gliede ausgehen, so bekommen wir statt der gegebenen die folgende Beziehung:

$$M_{ik} = \frac{1}{4\varkappa} g_{ik} (K - K_0),$$

wo $K_0 = 4\lambda$ und λ die kosmologische Konstante ist. Diese letztere Beziehung ist von Einstein angenommen.

Aus dem Nächstfolgenden ist es ersichtlich, daß die Annahme $\lambda \neq 0$ nicht notwendig ist, um die dauernde Existenz des räumlich ausgedehnten Elektrons zu erklären.

1. Zusammenhang zwischen Größen, welche das kugelsymmetrische Feld im Falle der Idealgashypothese bestimmen (Zusammenstellung der Formeln). Die Formeln (8) und (11) werden jetzt die folgende Gestalt annehmen:

$$\gamma(r) = 1 - \frac{1}{r} \int_0^r \eta r^2 \, dr, \tag{14a}$$

$$f(r) = \frac{4\pi}{r^2} \int_0^r r^2 \varepsilon_0 \, dr, \tag{14b}$$

$$\eta = \varkappa \left(\frac{1}{4\varkappa} K + \frac{1}{8\pi} f^2(r) c^{-2} \right), \tag{14c}$$

$$\eta' = -\frac{\varkappa}{2\pi} \frac{f^2}{r} c^{-2} \quad \text{und} \quad \eta(r) = -\frac{\varkappa c^{-2}}{2\pi} \int_0^r \frac{f^2 \, dr}{r} + \eta(0), \tag{14d}$$

$$\varrho = \frac{1}{4\varkappa} K = \frac{\eta}{\varkappa} + r \frac{\eta'}{4\varkappa}. \tag{14e}$$

2. Energie des Elektrons. Nach F. Klein[1]) haben wir das Integral

$$J_\tau = \frac{c^2}{\varkappa}\iiint T_\tau^4 \sqrt{g}\, dx^1 dx^2 dx^3,$$

wo

$$T_\tau^4 = K_\tau^4 - \tfrac{1}{2}\delta_\tau^4 K$$

gesetzt ist, als den freien Vektor der Affinengruppe zu betrachten.

In unserem Falle nimmt, wegen der Beziehung

$$\sqrt{g} = e^{\frac{\lambda+\nu}{2}} r^2 \sin\Theta = r^2 \sin\Theta,$$

der Energievektor die folgende Gestalt an:

$$J_4 = \frac{4\pi c^2}{\varkappa}\int T_4^4 r^2\, dr.$$

Jetzt werden wir beweisen, daß im Falle der Idealgashypothese die materielle Energie

$$E_m = \frac{4\pi c^2}{\varkappa}\int_0^\infty r^2 \varkappa\varrho\, dr$$

$^1/_4$ der Massenenergie

$$E_t = \frac{4\pi c^2}{\varkappa}\int_0^\infty r^2 \eta\, dr$$

bildet, wenn die Beziehungen:

$$[r^3\eta]_{r\to 0} = A$$

(A ist eine endliche Zahl) und

$$[r^3\eta]_{r\to\infty} = 0$$

gelten.

Aus (14 c) folgt

$$\varkappa\varrho = \eta + \tfrac{1}{4} r\eta'$$

und weiter:

$$\int_0^\infty \varrho\varkappa r^2\, dr = \int_0^\infty \eta r^2\, dr + \tfrac{1}{4}\int_0^\infty r^3\eta'\, dr;$$

sodann ist

$$\int_0^\infty r^3\eta'\, dr = \Big[r^3\eta\Big]_0^\infty - 3\int_0^\infty r^2\eta\, dr.$$

---

[1]) l. c.

Mit Rücksicht auf unsere Voraussetzungen wird $\left[r^3\eta\right]_0^\infty = 0$, und deswegen

$$\int_0^\infty \varrho\,\varkappa r^2\,dr = \tfrac{1}{4}\int_0^\infty \eta\, r^2\,dr.$$

Damit ist unser Satz bewiesen.

3. Das endliche Elektron. a) Über die Energie des endlichen Elektrons. (Allgemeines.) Einstein zeigte, daß die Gleichungen (13) zur Beziehung

$$\frac{1}{4\pi c^2}\,h_{i\sigma}\,\varepsilon^\sigma + \frac{1}{4\,\varkappa}\frac{\partial K}{\partial x_i} = 0 \tag{15}$$

führen.

Daraus folgt, daß K im Raume, wo die Viererstromdichte verschwindet, einer Konstanten gleichkommt. Einstein setzte diese Konstante von Null verschieden voraus, $K = K_0 \neq 0$.

Aus (14) folgt, daß die Dichte der Massenenergie die Form

$$\eta = \varkappa\left(\frac{1}{4\,\varkappa}K_0 + \frac{1}{8\pi}f^2 c^{-2}\right)$$

außerhalb des Elektrons hat.

Wenn wir die Welt als unendlich ansehen und die Masse des Elektrons als endliche Größe betrachten, so kommen wir im Falle $K_0 \neq 0$ zu einem Widerspruch.

Aus (15) folgt auch ohne weiteres, daß das räumlich ausgedehnte Elektron existieren kann. Diese Folgerung war schon von Einstein[1]) betont, und wir werden uns mit dieser Folgerung nicht speziell beschäftigen.

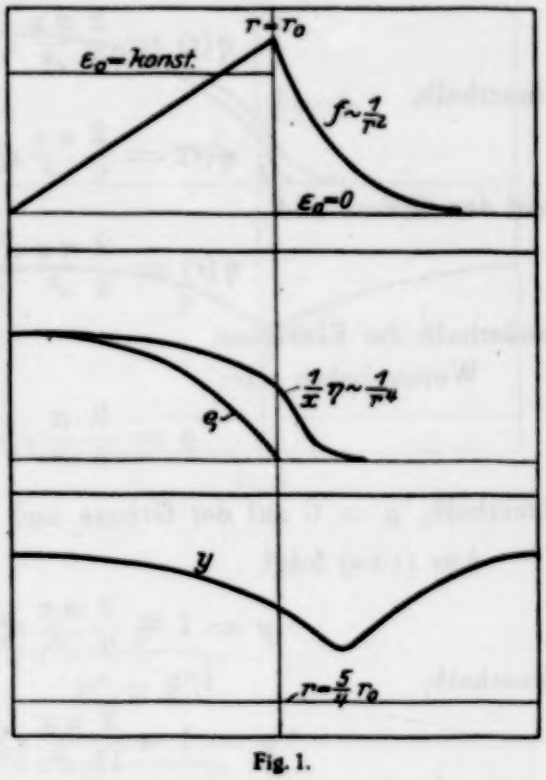


Fig. 1.

b) Das endliche Elektron (Fig. 1). Es ist vorausgesetzt, daß

$$\varepsilon_0 = \text{konstant}$$

[1]) l. c.

innerhalb und

$$\varepsilon_0 = 0$$

außerhalb des Elektrons ist.

Die Formel (14 b) gibt:

$$f(r) = \frac{4\pi}{3} r \varepsilon_0$$

innerhalb,

$$f(r) = \frac{4\pi}{3} r_0 \varepsilon_0$$

auf der Grenze und

$$f(r) = \frac{4\pi}{3} r_0^3 \varepsilon_0 \frac{1}{r^2}$$

außerhalb des Elektrons.

Ist $\eta(0)$ so bestimmt, daß auf der Grenze des Elektrons $\varrho = 0$ wird, so folgt aus (14 d)

$$\eta(r) = \frac{2}{3} \frac{\pi \varkappa}{c^2} \varepsilon_0^2 r_0^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r^2}{r_0^2}\right)$$

innerhalb,

$$\eta(r) = \frac{2}{9} \frac{\pi \varkappa}{c^2} \varepsilon_0^2 r_0^2$$

auf der Grenze und

$$\eta(r) = \frac{2}{9} \frac{\pi \varkappa}{c^2} \frac{\varepsilon_0^2 r_0^6}{r^4}$$

außerhalb des Elektrons.

Weiter haben wir:

$$\varrho = \frac{2}{3} \frac{\pi}{c^2} \varepsilon_0^2 r_0^2 \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right)$$

innerhalb, $\varrho = 0$ auf der Grenze und $\varrho = 0$ außerhalb des Elektrons.

Aus (14 a) folgt

$$y = 1 - \frac{2}{9} \frac{\pi \varkappa}{c^2} \varepsilon_0^2 r_0^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r^2}{r_0^2}\right) r^2$$

innerhalb,

$$y = 1 - \frac{2}{15} \frac{\varkappa \pi}{c^2} \varepsilon_0^2 r_0^4$$

auf der Grenze und

$$y = 1 - \frac{16}{25} \frac{\varkappa \pi}{c^2} \frac{\varepsilon_0^2 r_0^5}{r} + \frac{2}{9} \frac{\pi \varkappa}{c^2} \frac{\varepsilon_0^2 r_0^6}{r^2}$$

außerhalb des Elektrons.

Es ist interessant zu bemerken, daß nicht nur η und y, sondern auch ihre ersten Ableitungen stetige Funktionen sind.

y hat sein Minimum im Punkte $r = \frac{5}{4} r_0$. Für die Energie erhält man folgende Ausdrücke:

die materielle Energie: $E_m = \frac{16}{45} \pi^2 \varepsilon_0^2 r_0^5$,

die Massenergie innerhalb des Elektrons: $i_t = \frac{24}{45} \pi^2 \varepsilon_0^2 r_0^5$,

die Massenenergie des Elektrons: $E_t = \frac{64}{45} \pi^2 \varepsilon_0^2 r_0^5$.

Die Masse ist mit der Energie durch die Beziehung

$$m = \frac{E_t}{c^2}$$

verbunden. Die invariante Ladung (im Sinne der speziellen Relativitätstheorie) ist

$$e = \frac{4 \pi r_0^3}{3} \varepsilon_0.$$

Es ist leicht zu berechnen, daß außerhalb unseres Elektrons die Formel

$$y = 1 - \frac{2 m k}{r c^2} + \frac{e^2 k}{r^2 c^4}$$

gilt.

4. Das unendlich ausgedehnte Elektron (Fig. 2). Es ist

$$\eta = \frac{\alpha}{(r^2 + \beta^2)^2}$$

vorausgesetzt.

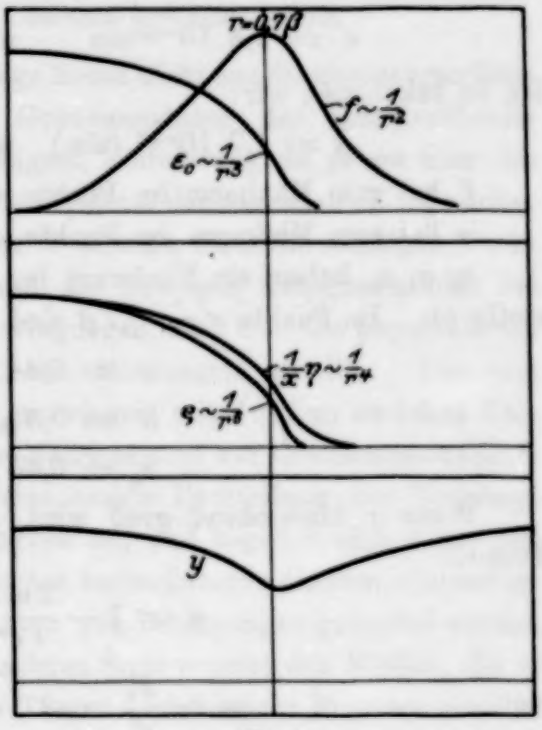


Fig. 2.

Aus (14) bekommen wir

$$4 \pi \varepsilon_0 = 3 \sqrt{\frac{8 \pi}{\varkappa}} c \alpha^{\frac{1}{2}} \frac{\beta^2}{(r^2 + \beta^2)^{\frac{5}{2}}},$$

$$f = \sqrt{\frac{8 \pi}{\varkappa}} c \alpha^{\frac{1}{2}} \frac{r}{(r^2 + \beta^2)^{\frac{3}{2}}},$$

$$\varkappa \varrho = \frac{\alpha \beta^2}{(r^2 + \beta^2)^3}$$

und

$$y = 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta r} \operatorname{arctg} \frac{r}{\beta} + \frac{\alpha}{2} \frac{1}{r^2 + \beta^2}.$$

Für die Ladung und die Energie bekommen wir die Ausdrücke:

$$e = \frac{c^2}{\sqrt{k}} \alpha^{\frac{1}{2}},$$

$$E_t = \frac{c^2}{\varkappa} \frac{\pi^2 \alpha}{\beta} \quad \text{(die Massenenergie)},$$

$$E_m = \frac{1}{4} \frac{c^2}{\varkappa} \frac{\pi^2 \alpha}{\beta} \quad \text{(die materielle Energie)}.$$

Nehmen wir an, daß

$$e = 1{,}5\ 10^{-20}\,\text{cm} \qquad \text{und} \qquad \frac{e}{m} = 1{,}77\ 10^{7}\,\text{cm}$$

ist, so bekommen wir:

$$\alpha = 1{,}7\ 10^{-68}\ \text{(abs.)} \quad \text{und} \quad \beta = 10^{-13}\,\text{cm}.$$

f hat sein Maximum im Punkte $r = 0{,}707\,\beta$.

y hat sein Minimum im Punkte $r \approx 0{,}7$.

η, ϱ, ε_0 haben ein Maximum im Punkte $r = 0$ und nehmen dann stetig ab. Im Punkte $r = 0{,}7\,\beta$ sind

$$\eta = 0{,}44\,\eta\,(0),$$

$$\varrho = 0{,}3\,\varrho\,(0),$$

$$\varepsilon_0 = 0{,}43\,\varepsilon_0\,(0).$$

Wenn r hinreichend groß wird, so gilt auch in diesem Falle die Formel:

$$y = 1 - \frac{2mk}{rc^2} + \frac{ke^2}{r^2c^4},$$

wo $$m = \frac{E_t}{c^2} \quad \text{und} \quad e = \frac{c^2}{\sqrt{k}} \alpha^{\frac{1}{2}}$$

sind.

Quantenmechanik der Stoßvorgänge[1]).

Von **Max Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 21. Juli 1926.)

Die Schrödingersche Form der Quantenmechanik erlaubt in natürlicher Weise die Häufigkeit eines Zustandes zu definieren mit Hilfe der Intensität der zugeordneten Eigenschwingung. Diese Auffassung führt zu einer Theorie der Stoßvorgänge, bei der die Übergangswahrscheinlichkeiten durch das asymptotische Verhalten aperiodischer Lösungen bestimmt werden.

Einleitung. Die Stoßvorgänge haben nicht nur die überzeugendsten experimentellen Beweise für die Grundannahmen der Quantentheorie geliefert, sondern scheinen auch geeignet, Aufklärung zu geben über die physikalische Bedeutung der formalen Gesetze der sogenannten „Quantenmechanik". Diese liefert zwar, wie es scheint, stets die richtigen Termwerte der stationären Zustände und die richtigen Amplituden der bei den Übergängen ausgestrahlten Schwingungen, aber über die physikalische Interpretation der Formeln sind die Meinungen geteilt. Die von Heisenberg begründete, von ihm gemeinsam mit Jordan und dem Verfasser dieser Mitteilung entwickelte Matrizenform der Quantenmechanik[2]) geht von dem Gedanken aus, daß eine exakte Darstellung der Vorgänge in Raum und Zeit überhaupt unmöglich ist, und begnügt sich daher mit der Aufstellung von Relationen zwischen beobachtbaren Größen, die nur im klassischen Grenzfall als Eigenschaften von Bewegungen gedeutet werden können. Schrödinger[3]) auf der anderen Seite scheint den Wellen, die er nach de Broglies Vorgang als die Träger der atomaren Prozesse ansieht, eine Realität von derselben Art zuzuschreiben, wie sie Lichtwellen besitzen; er versucht „Wellengruppen aufzubauen, welche in allen Richtungen relativ kleine Abmessungen" haben und die offenbar die bewegte Korpuskel direkt darstellen sollen.

Keine dieser beiden Auffassungen scheint mir befriedigend. Ich möchte versuchen, hier eine dritte Interpretation zu geben und ihre Brauchbarkeit an den Stoßvorgängen zu erproben. Dabei knüpfe ich an

---

[1]) Hierzu eine vorläufige Mitteilung, ZS. f. Phys. **37**, 863, 1926.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926. Siehe auch P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **109**, 642, 1925; **110**, 561, 1926.

[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734, 1926. Vgl. besonders die zweite Mitteilung, S. 499. Ferner Naturw. **14**, 664, 1926.

eine Bemerkung Einsteins über das Verhältnis von Wellenfeld und Lichtquanten an; er sagte etwa, daß die Wellen nur dazu da seien, um den korpuskularen Lichtquanten den Weg zu weisen, und er sprach in diesem Sinne von einem „Gespensterfeld". Dieses bestimmt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Lichtquant, der Träger von Energie und Impuls, einen bestimmten Weg einschlägt; dem Felde selbst aber gehört keine Energie und kein Impuls zu.

Diesen Gedanken direkt mit der Quantenmechanik in Verbindung zu setzen, wird man wohl besser so lange verschieben, bis die Einordnung des elektromagnetischen Feldes in den Formalismus vollzogen ist. Bei der vollständigen Analogie zwischen Lichtquant und Elektron aber wird man daran denken, die Gesetze der Elektronenbewegung in ähnlicher Weise zu formulieren. Und hier liegt es nahe, die de Broglie-Schrödingerschen Wellen als das „Gespensterfeld" oder besser „Führungsfeld" anzusehen.

Ich möchte also versuchsweise die Vorstellung verfolgen: Das Führungsfeld, dargestellt durch eine skalare Funktion ψ der Koordinaten aller beteiligten Partikeln und der Zeit, breitet sich nach der Schrödingerschen Differentialgleichung aus. Impuls und Energie aber werden so übertragen, als wenn Korpuskeln (Elektronen) tatsächlich herumfliegen. Die Bahnen dieser Korpuskeln sind nur so weit bestimmt, als Energie- und Impulssatz sie einschränken; im übrigen wird für das Einschlagen einer bestimmten Bahn nur eine Wahrscheinlichkeit durch die Werteverteilung der Funktion ψ bestimmt. Man könnte das, etwas paradox, etwa so zusammenfassen: Die Bewegung der Partikeln folgt Wahrscheinlichkeitsgesetzen, die Wahrscheinlichkeit selbst aber breitet sich im Einklang mit dem Kausalgesetz[1]) aus.

Überblickt man die drei Stufen der Entwicklung der Quantentheorie, so sieht man, daß die unterste, die der periodischen Vorgänge, gänzlich ungeeignet ist, die Brauchbarkeit einer solchen Vorstellung zu prüfen. Etwas mehr leistet die zweite Stufe, die der aperiodischen, stationären Vorgänge; mit dieser wollen wir uns in der vorliegenden Arbeit beschäftigen. Wirklich entscheidend aber kann erst die dritte Stufe sein, die der nichtstationären Abläufe; hier muß sich zeigen, ob die Interferenz gedämpfter „Wahrscheinlichkeitswellen" hinreicht, diejenigen Erscheinungen zu erklären, die anscheinend auf eine raumzeitlose Kopplung hindeuten.

[1]) Das heißt so, daß die Kenntnis des Zustandes in allen Punkten in einem Augenblick die Verteilung des Zustandes zu allen späteren Zeiten festlegt.

Eine Präzisierung der Begriffe ist erst auf Grund der mathematischen Entwicklung[1]) möglich; daher wenden wir uns sogleich dieser zu, um erst später auf die Hypothese selbst zurückzukommen.

§ 1. Definition der Gewichte und Häufigkeiten für periodische Systeme. Wir beginnen mit einer ganz formalen Betrachtung der diskreten stationären Zustände eines nicht entarteten Systems. Dieses möge durch die Schrödingersche Differentialgleichung

$$[H - W, \psi] = 0 \tag{1}$$

charakterisiert sein. Die Eigenfunktionen seien auf 1 normiert[2]):

$$\int \psi_n(q)\, \psi_m^*(q)\, dq = \delta_{nm}. \tag{2}$$

Jede beliebige Funktion $\psi(q)$ läßt sich nach den Eigenfunktionen entwickeln:

$$\psi(q) = \sum_n c_n \psi_n(q). \tag{3}$$

Bisher hat man sein Augenmerk nur auf die Eigenschwingungen ψ_n und die Eigenwerte W_n gerichtet. Unsere in der Einleitung erläuterte Vorstellung legt den Gedanken nahe, die durch (3) dargestellte Überlagerungsfunktion in Zusammenhang zu bringen mit der Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem Haufen gleicher, nicht gekoppelter Atome die Zustände in einer bestimmten Häufigkeit auftreten.

Die Vollständigkeitsrelation

$$\int |\psi(q)|^2\, dq = \sum_n |c_n|^2 \tag{4}$$

führt dazu, dieses Integral als die Anzahl der Atome anzusehen. Denn es hat für das Auftreten einer einzelnen, normierten Eigenschwingung den Wert 1 (oder: die a-priori-Gewichte der Zustände sind 1), $|c_n|^2$ bedeutet die Häufigkeit des Zustandes n, und die gesamte Anzahl setzt sich aus diesen Anteilen additiv zusammen.

Um diese Deutung zu rechtfertigen, betrachten wir etwa die Bewegung eines Massenpunktes im dreidimensionalen Raume unter der Wirkung der potentiellen Energie $U(x, y, z)$; dann lautet die Differentialgleichung (1)

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W - U)\psi = 0. \tag{5}$$

---

[1]) Bei der mathematischen Durchführung dieser Arbeit hat mir Herr Prof. N. Wiener aus Cambridge, Mass., in freundlichster Weise geholfen; ich möchte ihm hier meinen Dank dafür aussprechen und bekennen, daß ich ohne ihn nicht zum Ziele gekommen wäre.

[2]) Die Dichtigkeitsfunktion setze ich der Einfachkeit halber gleich 1.

Setzt man hierin für W, ψ einen Eigenwert W_n und eine Eigenfunktion ψ_n ein, multipliziert die Gleichung mit ψ_m^* und integriert über den Raum ($dS = dxdydz$), so erhält man:

$$\iiint \left\{ \psi_m^* \Delta \psi_n + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W_n - U)\psi_n \psi_m^* \right\} dS = 0.$$

Nach dem Greenschen Satze gibt das mit Rücksicht auf die Orthogonalitätsrelationen (2)

$$\delta_{mn} W_n = \iiint \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu}(\operatorname{grad}\psi_n \cdot \operatorname{grad}\psi_m^*) + U\psi_n\psi_m^* \right\} dS. \qquad (6)$$

Jedes Energieniveau läßt sich also als Raumintegral der Energiedichte der Eigenschwingungen auffassen.

Bildet man nun für irgend eine Funktion das entsprechende Integral

$$W = \iiint \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu}|\operatorname{grad}\psi|^2 + U|\psi|^2 \right\} dS, \qquad (7)$$

so erhält man durch Einsetzen der Entwicklung (3) dafür den Ausdruck

$$W = \sum_n |c_n|^2 W_n. \qquad (8)$$

Gemäß unserer Deutung der $|c_n|^2$ ist die rechte Seite der Mittelwert der Gesamtenergie eines Systems von Atomen; dieser Mittelwert läßt sich also als Raumintegral der Energiedichte der Funktion ψ darstellen.

Aber sonst läßt sich nichts Wesentliches zugunsten unseres Ansatzes vorbringen, solange man innerhalb der periodischen Vorgänge bleibt.

§ 2. Aperiodische Systeme. Wir gehen also zu den aperiodischen Vorgängen über und betrachten der Einfachheit halber zunächst den Fall der geradlinig-gleichförmigen Bewegung längs der x-Achse. Hier lautet die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \qquad k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}W; \qquad (1)$$

sie hat als Eigenwerte alle positiven Werte W und als Eigenfunktionen

$$\psi = ce^{\pm ikx}.$$

Um hier Gewichte und Häufigkeiten definieren zu können, muß man vor allem die Eigenfunktionen normieren. Die zu (2) analoge Integralformel versagt (das Integral ist divergent); es liegt nahe, statt dessen den „Mittelwert" zu benutzen:

$$\lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} |\psi(k,x)|^2 dx = \lim_{a\to\infty} \frac{c^2}{2a}\int_{-a}^{+a} e^{ikx}e^{-ikx}dx = 1; \qquad (2)$$

daraus folgt $c = 1$, und man hat als **normierte Eigenfunktionen**

$$\psi(k,x) = e^{\pm ikx}. \tag{3}$$

Jede Funktion von x läßt sich aus diesen zusammensetzen. Dabei ist noch der Maßstab der k-Skale zu wählen, d. h. es ist festzusetzen, auf welchen Abschnitt gerade das Gewicht 1 fallen soll. Hierzu betrachtet man die freie Bewegung als Grenzfall einer periodischen, nämlich der Eigenschwingungen eines endlichen Stückes der x-Achse. Dann ist bekanntlich deren Anzahl pro Längeneinheit und pro Intervall $(k, k+\Delta k)$ gleich $\frac{\Delta k}{2\pi} = \Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)$, wo λ die Wellenlänge ist. Man wird also

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k)\,\psi(k,x)\,d\frac{k}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(k)\,e^{ikx}\,dk \tag{4}$$

mit

$$c(-k) = c^*(k) \tag{5}$$

setzen und erwarten, daß dann $|c(k)|^2$ das Maß der Häufigkeit für das Intervall $\frac{1}{2\pi}dk$ sein wird.

Für ein Gemenge von Atomen, bei dem die Eigenfunktionen in der durch $c(k)$ gegebenen Verteilung auftreten, sei die Anzahl analog zu § 1, (4) dargestellt durch das Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2\,dx = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{\infty} dx \left|\int_{-\infty}^{\infty} c(k)\,e^{ikx}\,dk\right|^2. \tag{6}$$

Nehmen wir den Fall, daß nur das kleine Intervall $k_1 \leqq k \leqq k_2$ besetzt ist, so wird

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(k)\,e^{ikx}\,dk = \bar{c}\int_{k_1}^{k_2} e^{ikx}\,dk = \frac{\bar{c}}{ix}\left(e^{ik_2x} - e^{ik_1x}\right),$$

wo $\bar{c}$ einen Mittelwert bedeutet. Daher hat man

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2\,dx = \frac{|\bar{c}|^2}{4\pi^2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dx}{x^2}\left(e^{ik_2x} - e^{ik_1x}\right)\left(e^{-ik_2x} - e^{-ik_1x}\right)$$

$$= \frac{|\bar{c}|^2}{4\pi^2}\,4\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dx}{x^2}\sin^2\frac{k_2-k_1}{2}x = \frac{1}{2\pi}|\bar{c}|^2(k_2-k_1).$$

Nun ist der Impuls der translatorischen Bewegung, der zur Eigenfunktion (3) gehört, nach de Broglie gleich

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}k. \tag{7}$$

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß man diesen auch als „Matrix“ auffassen kann; dabei hat man die Matrizen im kontinuierlichen Spektrum nicht durch Integrale, sondern durch Mittelwerte zu definieren, also hier

$$p(k,k') = \frac{h}{2\pi i} \lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} \psi^*(k,x) \frac{\partial \psi(k',x)}{\partial x} dx$$

$$= \frac{h}{2\pi i} \lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} e^{-ikx} ik' e^{ik'x} dx.$$

$$p(k,k') = \begin{cases} \frac{h}{2\pi} k & \text{für} \quad k = k', \\ 0 \quad\quad , & k \neq k'. \end{cases} \tag{8}$$

Ersetzt man nun $\Delta k = k_2 - k_1$ durch $\frac{2\pi}{h} \Delta p$, so wird schließlich

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = |\bar{c}|^2 \frac{\Delta p}{h}. \tag{9}$$

Damit hat man das Resultat, daß eine Zelle der Längenausdehnung $\Delta x = 1$ und der Impulsausdehnung $\Delta p = h$ das Gewicht 1 hat, in Übereinstimmung mit dem an der Erfahrung vielfach bestätigten Ansatz von Sackur und Tetrode[1]), und daß $|c(k)|^2$ die Häufigkeit für eine Bewegung mit dem Impuls $p = \frac{h}{2\pi} k$ ist.

Nun gehen wir zu beschleunigten Bewegungen über. Hier kann man natürlich an sich eine bestimmte Verteilung der Abläufe in analoger Weise definieren. Aber dies ist bei den Stoßprozessen keine rationelle Fragestellung. Bei diesen Vorgängen hat jede Bewegung vor und nach dem Stoße eine geradlinige Asymptote. Das Teilchen befindet sich also sehr lange (im Vergleich zur eigentlichen Stoßdauer) vor und nach dem Stoße im praktisch freien Zustande. Man kommt daher in Übereinstimmung mit der experimentellen Problemstellung zu folgender Auffassung: Für die asymptotische Bewegung vor dem Stoße sei die Verteilungsfunktion $|c(k)|^2$ bekannt; kann man daraus die Verteilungsfunktion nach dem Stoße berechnen?

Dabei ist natürlich hier von einem stationären Teilchenstrom die Rede. Mathematisch läuft daher die Aufgabe heraus auf folgendes: Das

[1]) A. Sackur, Ann. d. Phys. **36**, 958, 1911; **40**, 67, 1913; H. Tetrode, Phys. ZS. **14**, 212, 1913; Ann. d. Phys. **38**, 434, 1912.

stationäre Schwingungsfeld ψ muß aufgeteilt werden in einlaufende und auslaufende Wellen; diese sind asymptotisch ebene Wellen. Man stelle nun beide durch Fourierintegrale der Form (4) dar und wähle die Koeffizientenfunktion $c(k)$ für die einlaufenden Wellen willkürlich; dann soll gezeigt werden, daß die $c(k)$ für die auslaufenden Wellen völlig festgelegt sind. Sie liefern die Verteilung, in die ein vorgegebenes Teilchengemisch durch die Stöße verwandelt wird.

Um die Verhältnisse klar zu übersehen, behandeln wir zunächst den eindimensionalen Fall.

§ 3. Das asymptotische Verhalten der Eigenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum bei einem Freiheitsgrad. Die Schrödingersche Differentialgleichung lautet:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(W - U(x)\right)\psi = 0, \tag{1}$$

wo $U(x)$ die potentielle Energie bedeutet. Wir setzen zur Abkürzung

$$\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\,W = k^2, \quad \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\,U(x) = V(x); \tag{2}$$

dann haben wir

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = V\psi. \tag{3}$$

Wir untersuchen das asymptotische Verhalten der Lösung im Unendlichen. Dabei setzen wir, um einfache Verhältnisse zu haben, voraus, daß $V(x)$ im Unendlichen stärker verschwindet als x^{-2}, d. h.

$$|V(x)| < \frac{K}{x^2}, \tag{4}$$

wo K eine positive Zahl ist[1]).

Wir bestimmen nun $\psi(x)$ durch ein Iterationsverfahren; es sei

$$u_0(x) = e^{ikx} \tag{5}$$

und $u_1(x)$, $u_2(x)$, ... seien diejenigen Lösungen der sukzessiven Näherungsgleichungen

$$\frac{d^2u_n}{dx^2} + k^2 u_n = V u_{n-1},$$

die für $x \to +\infty$ verschwinden.

Dann ist

$$u_n(x) = \frac{1}{k}\int_x^\infty u_{n-1}(\xi)\,V(\xi)\sin k(\xi - x)\,d\xi,$$

[1]) Durch diese Annahme ist der Fall des reinen Coulombschen und des Dipolfeldes ausgeschlossen.

wie man direkt verifizieren kann. Man hat

$$|u_n(x)| \leqq \frac{1}{k}\int_x^\infty |u_{n-1}(\xi)| \cdot |V(\xi)|\, d\xi.$$

Wir zeigen nun, daß

$$|u_n(x)| \leqq \frac{1}{n!}\left(\frac{K}{kx}\right)^n$$

ist. Für $n = 0$ ist das richtig, denn aus (5) folgt $|u_0(x)| \leqq 1$. Nehmen wir nun an, es sei richtig für $n-1$:

$$|u_{n-1}(\xi)| \leqq \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{K}{k\xi}\right)^{n-1};$$

dann folgt

$$|u_n(x)| \leqq \frac{1}{k}\,\frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{K}{k}\right)^{n-1} \cdot K \int_x^\infty \xi^{-n+1}\xi^{-2}\, d\xi = \frac{1}{n!}\left(\frac{K}{kx}\right)^n,$$

wie behauptet worden war.

Folglich konvergiert die Reihe

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(x) \tag{6}$$

gleichmäßig für jedes endliche Intervall; sie läßt sich beliebig oft gliedweise differenzieren und ist daher, wie leicht zu sehen, die gesuchte Lösung unserer Differentialgleichung.

Da aber alle $u_1, u_2, \ldots$ für $x \to +\infty$ verschwinden, so ist die Funktion ψ im positiv Unendlichen asymptotisch zu $u_0 = e^{ikx}$.

Genau so zeigt man, daß es eine Lösung gibt, die für $x \to +\infty$ asymptotisch zu e^{-ikx} ist. Da die allgemeine Lösung nur zwei Konstanten hat, so muß sie asymptotisch für $x \to +\infty$ die Form

$$\psi^+(x) = a e^{ikx} + b e^{-ikx} \tag{7}$$

haben. Hier tritt die Entartung des Systems in Erscheinung; zu jedem Energiewerte W gehören zwei Werte $k, -k$ und zwei linear unabhängige Lösungen.

Ganz ebenso folgt, daß die allgemeine Lösung für $x \to -\infty$ dieselbe Form haben muß:

$$\psi^-(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}. \tag{8}$$

Dabei sind die Amplituden A, B bestimmte Funktionen von a, b.

Wir zerlegen nun die Lösung in ein- und auslaufende Wellen; dazu fügen wir den Zeitfaktor $e^{ikvt}\left(kv = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{h}W\right)$ hinzu und setzen:

$$\left.\begin{aligned} a &= c_e e^{i\varphi_e t}, \quad & A &= C_a e^{i\Phi_a t}, \\ b &= c_a e^{-i\varphi_a t}, & B &= C_e e^{-i\Phi_e t}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Dann wird

$$\left.\begin{aligned} \psi^+(x) &= c_e e^{ik(x+vt+\varphi_e)} + c_a e^{-ik(x-vt+\varphi_a)}, \\ \psi^-(x) &= C_a e^{ik(x+vt+\Phi_a)} + C_e e^{-ik(x-vt+\Phi_e)}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die reellen Teile der mit dem Index e bezeichneten Glieder stellen die einlaufenden Wellen dar, die der mit a bezeichneten Glieder die auslaufenden Wellen.

Uns interessiert der Fall, daß nur eine Welle bei $x = +\infty$ einläuft; dann ist $C_e = 0$, überdies kann man willkürlich $\varphi_e = 0$ setzen. Dann hat man

$$\left.\begin{aligned} \psi^+(x) &= c_e e^{ik(x+vt)} + c_a e^{-ik(x-vt+\varphi_a)}, \\ \psi^-(x) &= C_a e^{ik(x+vt+\Phi_a)}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir haben gezeigt, daß durch die Integration $\psi^-(x)$ durch $\psi^+(x)$ bestimmt ist, d. h. A, B sind bestimmte Funktionen von a, b. In unserem Falle $C_e = 0$ ist $B = 0$, also hat man zwei Gleichungen der Form:

$$\left.\begin{aligned} A &= A(a, b), \\ 0 &= B(a, b). \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus der zweiten kann man b durch a ausdrücken und erhält dann aus der ersten A durch a ausgedrückt. Das bedeutet aber, daß die Konstanten der reflektierten Welle und die Konstanten der durchgehenden Welle sich aus der Amplitude der einfallenden Welle berechnen lassen.

Man kann nun zeigen, daß zwischen den Intensitäten der drei Wellen eine Beziehung besteht. Man gewinnt diese am einfachsten mit Hilfe des Energiesatzes.

§ 4. Der Satz von der Erhaltung der Energie. Um diesen Satz abzuleiten, gehen wir auf diejenige Form der Schrödingerschen Differentialgleichung zurück, bei der die Voraussetzung zeitlich rein periodischer Schwingung noch nicht gemacht ist, also auf eine Wellengleichung der Form

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0. \tag{1}$$

Dabei ist v die Wellengeschwindigkeit. Man kommt zu Schrödingers Gleichung, wenn man mit de Broglie[1])

$$h\nu = W = \frac{\mu}{2} u^2 + U,$$
$$v = \lambda \nu, \qquad \frac{h}{\lambda} = p = \mu u$$

setzt; dann wird

$$\frac{1}{v^2} = \frac{h^2}{\lambda^2} \frac{1}{h^2 \nu^2} = \frac{\mu^2 u^2}{W^2} = \frac{\frac{\mu}{2} u^2 \cdot 2\mu}{W^2},$$
$$\frac{1}{v^2} = \frac{2\mu}{W^2} (W - U). \tag{2}$$

Sucht man nun Lösungen, deren Zeitabhängigkeit durch den Faktor $e^{2\pi i \nu t} = e^{\frac{2\pi i}{h} W t}$ gegeben ist, so erhält man

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (W - U)\psi = 0.$$

Wir fassen nun aber die allgemeine Form (1) ins Auge und multiplizieren die Gleichung mit $\frac{\partial \psi}{\partial t}$.

Nun ist

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial t}\right) - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial t}$$
$$= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial t}\right) - \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2.$$

Daher erhalten wir, wenn v nur von x abhängt:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial t}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2v^2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2\right) = 0. \tag{3}$$

Integriert man über den Raum, so erhält man

$$\left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial t}\right]_{-\infty}^{+\infty} - \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \left\{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2\right\} dx = 0. \tag{4}$$

Hier ist, wie in § 1 gezeigt wurde, das Raumintegral als die im Raume vorhandene Gesamtenergie zu deuten. Aber ihr Ausdruck interessiert uns nicht, da es uns auf die ein- und ausströmende Energie ankommt,

[1]) Wir vernachlässigen die Relativität und rechnen mit der klassischen Mechanik.

die durch die Grenzglieder dargestellt wird. Für einen zeitlich periodischen Vorgang verschwindet das Zeitmittel des zweiten Gliedes, und man erhält unter Benutzung der in § 3, (7), (8) eingeführten Bezeichnungen

$$\overline{\frac{\partial \psi^-}{\partial x}\frac{\partial \psi^-}{\partial t}} = \overline{\frac{\partial \psi^+}{\partial x}\frac{\partial \psi^+}{\partial t}}. \tag{5}$$

Diese Gleichung besagt, daß die einströmende Energie gleich der ausströmenden ist. Indem wir hier die reellen Teile der Ausdrücke § 3, (10) einsetzen, erhalten wir:

$$C_a^2 - C_e^2 = c_e^2 - c_a^2, \tag{6}$$

oder im Falle $C_e = 0$ [wie in Gleichung (11), § 3]:

$$c_e^2 = c_a^2 + C_a^2. \tag{7}$$

Das bedeutet aber, daß für jede Elementarwelle von gegebenem k die einfallende Intensität aufgespalten wird in die Intensitäten der beiden nach rechts und links zerstreuten Wellen; oder, in der Sprache der Korpuskulartheorie: Trifft ein Teilchen mit gegebener Energie das Atom, so wird es entweder reflektiert oder läuft weiter; die Summe der Wahrscheinlichkeiten für diese beiden Ereignisse ist 1.

Der Satz von der Erhaltung der Energie hat also die Erhaltung der Teilchenzahl zur Folge. Der Grund hierfür liegt in der Entartung des Systems; zu jedem Energiewert gehören mehrere Bewegungen, und diese werden in eine Beziehung gesetzt.

§ 5. Verallgemeinerung auf drei Freiheitsgrade. Die Trägheitsbewegung. Wir betrachten nun ein im Raume unter der Wirkung der potentiellen Energie $U(x, y, z)$ bewegliches Teilchen. Dann hat man analog zu (1) die Differentialgleichung:

$$\Delta \psi - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \tag{1}$$

wo v in der Näherung der klassischen Mechanik wieder durch (2), § 4, gegeben ist. Hier lautet der Erhaltungssatz

$$\operatorname{div}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\operatorname{grad}\psi\right) - \frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2}\left\{(\operatorname{grad}\psi)^2 + \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2\right\} = 0, \tag{2}$$

oder integriert über den Raum:

$$\int_\infty \frac{\partial \psi}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial \nu}\,d\sigma - \frac{\partial}{\partial t}\int \frac{1}{2}\left\{(\operatorname{grad}\psi)^2 + \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2\right\} dS = 0, \tag{3}$$

wo $dS = dx\,dy\,dz$ und $d\sigma$ das Element einer unendlich fernen geschlossenen Fläche mit der äußeren Normalen ν ist. Für zeitlich periodische Vorgänge folgt daraus, daß das Zeitmittel

$$\overline{\int_\infty \frac{\partial \psi}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial \nu}\,d\sigma} = 0 \tag{4}$$

ist. Für diesen Fall lautet die Differentialgleichung

$$\Delta\psi + (k^2 - V)\psi = 0, \tag{5}$$

wo

$$k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}W, \quad V(x,y,z) = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}U(x,y,z) \tag{6}$$

gesetzt ist.

Für die Trägheitsbewegung ($V = 0$) hat man die Differentialgleichung

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0 \tag{7}$$

und die Lösung

$$\psi = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}; \tag{8}$$

hier ist $\mathfrak{r}$ der Vektor x, y, z, der Vektor $\mathfrak{k}$ genügt der Gleichung

$$|\mathfrak{k}|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2, \tag{9}$$

er ist bis auf einen Faktor gleich dem Impulsvektor

$$\mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi}\mathfrak{k}. \tag{10}$$

Die de Broglie sche Wellenlänge wird durch $\frac{h}{\lambda} = p = |\mathfrak{p}| = \frac{h}{2\pi}k$ gegeben. Die Lösung (8) ist im Sinne der Mittelbildung [siehe (2), § 2] als normiert zu betrachten. Wir bezeichnen eine Funktion von x, y, z kurz mit $f(\mathfrak{r})$, eine Funktion von k_x, k_y, k_z mit $f(\mathfrak{k})$ usw. Es sei $dS = dx\,dy\,dz$.

Die allgemeinste Lösung von (7) ist

$$\psi(\mathfrak{r}) = u_0(\mathfrak{r}) = \int c(\mathfrak{s})\,e^{ik(\mathfrak{r}\mathfrak{s})}\,d\omega, \quad c(\mathfrak{s}) = c^*(\mathfrak{s}), \tag{11}$$

wo $\mathfrak{s}$ ein Einheitsvektor und $d\omega$ das Element des Raumwinkels ist. Sie stellt Trägheitsbewegungen aller möglichen Richtungen mit derselben Energie dar; nach unseren Prinzipien ist $|c(\mathfrak{s})|^2$ die pro Raumwinkeleinheit gerechnete Anzahl der Teilchen, die in der Richtung $\mathfrak{s}$ fliegen.

Wir leiten eine asymptotische Darstellung für u_0 ab, die deutlich zeigt, wie sich u_0 im Unendlichen verhält. Obwohl man das Resultat sehr einfach erhalten kann, wollen wir es hier mittels einer allgemeinen Methode gewinnen, die sich auf die später zu behandelnden verwickelteren

Fälle übertragen läßt. Wir denken uns ein neues rechtwinkliges Koordinatensystem X, Y, Z eingeführt mit Hilfe der orthogonalen Transformation:

$$\left.\begin{aligned} x &= a_{11}X + a_{12}Y + a_{13}Z, & X &= a_{11}x + a_{21}y + a_{31}z,\\ y &= a_{21}X + a_{22}Y + a_{23}Z, & Y &= a_{12}x + a_{22}y + a_{32}z,\\ z &= a_{31}X + a_{32}Y + a_{33}Z, & Z &= a_{13}x + a_{23}y + a_{33}z. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Zu gleicher Zeit führen wir statt des Einheitsvektors $\mathfrak{s}$ den neuen Einheitsvektor $\mathfrak{S}$ mit Hilfe derselben orthogonalen Transformation ein; dann geht das Raumwinkelelement $d\omega$ in ein neues $d\Omega$ über und es wird

$$\mathfrak{r}\,\mathfrak{s} = \mathfrak{R}\,\mathfrak{S}. \quad (13)$$

Nun wählen wir das neue Koordinatensystem insbesondere so, daß

$$X = 0, \quad Y = 0 \quad (14)$$

werden; dann ist

$$Z = r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (15)$$

Unser Integral wird

$$\begin{aligned} u_0(x, y, z) &= u_0(a_{13}Z,\ a_{23}Z,\ a_{33}Z)\\ &= \int d\Omega\, c(a_{11}\mathfrak{S}_x + a_{12}\mathfrak{S}_y + a_{13}\mathfrak{S}_z, \ldots)\, e^{ikZ\mathfrak{S}_z}. \end{aligned}$$

Nunmehr führen wir für $\mathfrak{S}$ Polarkoordinaten ein:

$$\mathfrak{S}_x = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad \mathfrak{S}_y = \sin\vartheta\sin\varphi, \quad \mathfrak{S}_z = \cos\vartheta \quad (16)$$

und setzen $\cos\vartheta = \mu$; dann wird

$$u_0 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d\mu\, c\left(\sqrt{1-\mu^2}\,(a_{11}\cos\varphi + a_{12}\sin\varphi) + \mu a_{13}, \ldots\right) e^{ikZ\mu}.$$

Durch partielle Integration folgt daraus:

$$u_0 = \frac{1}{ikZ}\int_0^{2\pi} d\varphi\, \{c(a_{13}, a_{23}, a_{33})\, e^{ikZ} - c(-a_{13}, -a_{23}, -a_{33})\, e^{-ikZ}\}$$

$$- \frac{1}{ikZ}\int_0^{2\pi} d\varphi \frac{d}{d\mu} c\left(\sqrt{1-\mu^2}\,(a_{11}\cos\varphi + a_{12}\sin\varphi) + \mu a_{13}, \ldots\right) e^{ikZ\mu}\, d\mu.$$

Nochmalige Anwendung desselben Prozesses zeigt, daß das zweite Glied wie Z^{-2} verschwindet. Setzt man nun $Z = r$, $a_{13} = \frac{x}{Z} = \frac{x}{r}, \ldots$ ein, so erhält man die asymptotische Darstellung:

$$u_0^{\infty}(x, y, z) = \frac{2\pi}{ikr}\left\{c\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)e^{ikr} - c\left(-\frac{x}{r}, -\frac{y}{r}, -\frac{z}{r}\right)e^{-ikr}\right\} \quad (17)$$

oder in reeller Schreibweise mit $c = |c| e^{ik\gamma}$:

$$u_0^{\infty}(x,y,z) = \frac{4\pi}{k} \left| c\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)\right| \frac{\sin k\left(r + \gamma\left[\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right]\right)}{r}. \quad (18)$$

Dies bedeutet, daß sich u_0 asymptotisch verhält wie eine Kugelwelle mit einer von der Richtung abhängigen Amplitude und Phase; die Intensität als Funktion der Richtung $\mathfrak{s} = \frac{\mathfrak{r}}{r}$ bestimmt die Häufigkeit der im Raumwinkelelement $d\omega$ mit der Achse $\mathfrak{s}$ ankommenden Partikel:

$$\Phi_0 d\omega = |c(\mathfrak{s})|^2 d\omega. \quad (19)$$

§ 6. Elastische Zusammenstöße. Wir gehen nun zur Integration der allgemeinen Gleichung (5), § 5

$$\Delta\psi + (k^2 - V)\psi = 0 \quad (1)$$

über; sie stellt physikalisch den Fall dar, daß ein Elektron gegen ein nicht erregbares Atom stößt.

Wie in § 3 bestimmen wir ψ durch ein Iterationsverfahren, wobei als Ausgang die eben eingeführte Funktion u_0, (11), § 5, dient. Sodann berechnen wir $u_1, u_2, \ldots$ der Reihe nach aus den Näherungsgleichungen

$$\Delta u_n + k^2 u_n = V u_{n-1} = F_{n-1}. \quad (2)$$

Der Greensche Satz liefert die Lösung, die auslaufenden Wellen mit dem Zeitfaktor e^{ikvt} entspricht, in der Form:

$$u_n(\mathfrak{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int F_{n-1}(\mathfrak{r}') \frac{e^{-ik|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} dS', \quad (3)$$

wo $\mathfrak{r}'$ den Vektor mit den Komponenten x', y', z' bedeutet und $dS' = dx'\,dy'\,dz'$. Die Konvergenz des Verfahrens läßt sich beweisen auf Grund der Annahme, daß V wie r^{-2} zu Null geht[1]); doch gehen wir nicht darauf ein, sondern nehmen an, daß die Reihe

$$\psi(\mathfrak{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(\mathfrak{r})$$

die Lösung darstellt.

Wir untersuchen das asymptotische Verhalten von $u_n(\mathfrak{r})$. Wir schreiben ausführlich:

$$u_n(x,y,z) = -\frac{1}{4\pi}\iiint F_{n-1}(x'y'z') \frac{e^{-ik\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}}}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}} dx'\,dy'\,dz'.$$

[1]) Hierdurch ist der Fall von Ionen ausgeschlossen; bei diesen wird man nicht eine geradlinige Bewegung, sondern eine Hyperbelbahn des Elektrons zum Ausgang des Näherungsverfahrens nehmen müssen. Siehe hierzu eine demnächst erscheinende Abhandlung von J. R. Oppenheimer, Proc. Cambridge Phil. Soc., 26. Juli 1926.

Nun führen wir wieder die in § 5 angegebene Drehung des Koordinatensystems aus und unterwerfen die Integrationsvariabeln derselben Drehung. Dann wird

$$u_n(x,y,z) = u_n(a_{13}Z,\ a_{23}Z,\ a_{33}Z)$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\iiint F'_{n-1}(X',Y',Z')\frac{e^{-ik\sqrt{X'^2+Y'^2+(Z-Z')^2}}}{\sqrt{X'^2+Y'^2+(Z-Z')^2}}\,dX'\,dY'\,dZ'; \quad (4)$$

dabei ist

$$F'_{n-1}(X',Y',Z') = F_{n-1}(a_{11}X'+a_{12}Y'+a_{13}Z',\ldots). \quad (5)$$

Nun führen wir Polarkoordinaten ein:

$$X' = \varrho\sin\vartheta\cos\varphi,\quad Y' = \varrho\sin\vartheta\sin\varphi,\quad Z' = \varrho\cos\vartheta.$$

Dann wird

$$u_n = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty}\varrho^2 d\varrho \int_0^{\pi}\sin\vartheta\,d\vartheta\,F'_{n-1}(\varrho\sin\vartheta\cos\varphi,\ldots)\cdot$$

$$\frac{e^{-ik\sqrt{\varrho^2+Z^2-2\varrho Z\cos\vartheta}}}{\sqrt{\varrho^2+Z^2-2\varrho Z\cos\vartheta}}.$$

Endlich führen wir statt ϑ die Integrationsvariable μ ein durch

$$\sqrt{\varrho^2+Z^2-2\varrho Z\cos\vartheta} = Z\mu,$$

$$\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{Z}{\varrho}\mu\,d\mu;$$

dabei werden die Grenzen der Integration

$$\vartheta = 0:\quad \mu = \left|\frac{\varrho}{Z}-1\right|;\qquad \vartheta = \pi:\quad \mu = \frac{\varrho}{Z}+1$$

und $\cos\vartheta$, $\sin\vartheta$ werden gewisse Funktionen $c(\varrho,Z,\mu)$, $s(\varrho,Z,\mu)$, die an der unteren Grenze die Werte $c = 1$, $s = 0$, an der oberen die Werte $c = -1$, $s = 0$ annehmen. So erhält man

$$u_n = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty}\varrho\,d\varrho \int_{\left|\frac{\varrho}{Z}-1\right|}^{\frac{\varrho}{Z}+1} F'_{n-1}(\varrho s\cos\varphi,\ \varrho s\sin\varphi,\ \varrho c)\,e^{-ik\mu Z}\,d\mu.$$

Durch partielle Integration ergibt sich hieraus, wie in § 5, die asymptotische Darstellung:

$$u_n^{\infty} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty}\varrho\,d\varrho\,\frac{1}{ikZ}\{F'_{n-1}(0,0,\varrho)\,e^{-ik(Z+\varrho)}$$

$$- F'_{n-1}(0,0,-\varrho)\,e^{-ik|Z-\varrho|}\}.$$

Hier ist nach (5)

$$F'_{n-1}(0,0,\varrho) = F_{n-1}(a_{13}\varrho, a_{23}\varrho, a_{33}\varrho) = F_{n-1}\left(\frac{\varrho x}{r}, \frac{\varrho y}{r}, \frac{\varrho z}{r}\right),$$

$$F'_{n-1}(0,0,-\varrho) = F_{n-1}(-a_{13}\varrho, -a_{23}\varrho, -a_{33}\varrho) = F_{n-1}\left(-\frac{\varrho x}{r}, -\frac{\varrho y}{r}, -\frac{\varrho z}{r}\right).$$

Also wird

$$u_n^\infty = \frac{e^{-ikr}}{2ikr}\int_0^\infty \varrho\, d\varrho\, F_{n-1}\left(\frac{\varrho x}{r}, \frac{\varrho y}{r}, \frac{\varrho z}{r}\right) e^{-ik\varrho}$$

$$-\frac{e^{-ikr}}{2ikr}\int_0^r \varrho\, d\varrho\, F_{n-1}\left(-\frac{\varrho x}{r}, \cdots\right) e^{ik\varrho} - \frac{e^{ikr}}{2ikr}\int_r^\infty \varrho\, d\varrho\, F_{n-1}\left(-\frac{\varrho x}{r}, \cdots\right) e^{-ik\varrho}.$$

Hier verschwindet das letzte Integral für $r \to \infty$; denn da wir voraussetzen, daß $|V| \leqq ar^{-2}$, so ist wegen $|u_0| \leqq br^{-1}$:

$$|F_{n-1}| \leqq \frac{A}{r^3},$$

also

$$\left|\int_r^\infty \varrho\, d\varrho\, F_{n-1}\left(-\frac{\varrho x}{r}, \cdots\right) e^{-ik\varrho}\right| \leqq A\int_r^\infty \frac{d\varrho}{\varrho^2} = \frac{A}{r}.$$

Mithin erhalten wir schließlich:

$$u_n^\infty = \frac{e^{-ikr}}{2ikr}\int_0^\infty \varrho\, d\varrho \left\{F_{n-1}\left(\frac{\varrho x}{r}, \cdots\right) e^{-ik\varrho} - F_{n-1}\left(-\frac{\varrho x}{r}, \cdots\right) e^{-ik\varrho}\right\} \quad (6)$$

Dies läßt sich aber noch auf eine durchsichtigere Form bringen. Dazu führen wir den Fourierkoeffizienten der Funktion F_{n-1} ein:

$$f_{n-1}(\mathfrak{f}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\iiint F_{n-1}(\mathfrak{r})\, e^{-i\mathfrak{r}\mathfrak{k}}\, dS$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty r^2\, dr \iint d\omega\, F_{n-1}(r\mathfrak{s})\, e^{-ir(\mathfrak{k}\mathfrak{s})}. \quad (7)$$

Nach dem schon zweimal ausgeführten Verfahren bestimmen wir den asymptotischen Wert und erhalten:

$$f_{n-1}^\infty(k_x, k_y, k_z)$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 ik}\int_0^\infty r\, dr \left\{F_{n-1}\left(\frac{rk_x}{k}, \cdots\right) e^{ikr} - F_{n-1}\left(-\frac{rk_x}{k}, \cdots\right) e^{-ikr}\right\}.$$

Daher wird:

$$f_{n-1}^{\infty}\left(-k\frac{x}{r}, -k\frac{y}{r}, -k\frac{z}{r}\right)$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 i k}\int_0^{\infty} \varrho\, d\varrho \left\{F_{n-1}\left(\frac{\varrho x}{r}, \cdots\right)e^{-i\varrho k} - F_{n-1}\left(-\frac{\varrho x}{r}, \cdots\right)e^{i\varrho k}\right\}. \quad (8)$$

Setzen wir das in (6) ein, so erhalten wir schließlich:

$$u_n^{\infty}(x, y, z) = 2\pi^2 f_{n-1}^{\infty}\left(-k\frac{x}{r}, -k\frac{y}{r}, -k\frac{z}{r}\right)\frac{e^{-ikr}}{r}. \quad (9)$$

Vergleichen wir das mit den Formeln (11) und (18) des § 5, so sehen wir, daß ein Beobachter im Unendlichen die zerstreute Strahlung als ebene Wellen mit der von der Richtung $\mathfrak{s}$ abhängigen Amplitude

$$\frac{k}{2\pi} 2\pi^2 \left| f_{n-1}^{\infty}(-k\mathfrak{s})\right| = k\pi \left| f_{n-1}^{\infty}(-k\mathfrak{s})\right|$$

ansehen wird; also ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron in ein Raumwinkelelement $d\omega$ mit der mittleren Richtung $\mathfrak{s}$ abgelenkt wird:

$$\Phi\, d\omega = \pi^2 k^2 \left|\sum_{n=0}^{\infty} f_n^{\infty}(-k\mathfrak{s})\right|^2 d\omega. \quad (10)$$

Die gesamte Lösung hat asymptotisch die Form

$$\psi^{\infty} = u_0^{\infty} + \sum_{n=1}^{\infty} u_n^{\infty} = \frac{2\pi}{k}\left\{\left|c(\mathfrak{s})\right| e^{ik(r+\delta)} + k\pi \sum_{n=\mathfrak{r}}^{\infty} f_n^{\infty}(-k\mathfrak{s})\, e^{-ikr}\right\}.$$

Fügt man hier den Zeitfaktor e^{ikvt} hinzu, so ergibt die Formel (4), § 5 leicht die „Erhaltung der Teilchenzahl".

In erster Näherung hat man:

$$\Phi\, d\omega = \pi^2 k^2 \left|f_0^{\infty}(-k\mathfrak{s})\right|^2 d\omega, \quad (11)$$

wo man entweder f_0 streng aus der Formel

$$f_0(\mathfrak{f}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int F_0(\mathfrak{r})\, e^{-i(\mathfrak{f}\mathfrak{r})}\, dS \quad (12)$$

berechnen oder gleich den asymptotischen Ausdruck [nach (8)]

$$f_0^{\infty}(-k\mathfrak{s}) = \frac{1}{4\pi^2 i k}\int_0^{\infty} \varrho\, d\varrho \left\{F_0(\varrho\mathfrak{s})\, e^{ik\varrho} - F_0(-\varrho\mathfrak{s})\, e^{-ik\varrho}\right\} \quad (13)$$

benutzen kann.

§ 7. Unelastischer Elektronenstoß. Ein Atom (oder eine Molekel; wir wollen immer von „Atom" sprechen) sei durch die Hamiltonsche Funktion $H^a(p, q)$ gegeben[1]); die Schrödingersche

[1]) Wir schreiben kurz p, q statt $p_1, p_2, \cdots p_f, q_1, \cdots q_f$.

Differentialgleichung für dieses System sei gelöst, man kenne also die Eigenwerte W_n^a und Eigenfunktionen $\psi_n^a(q)$, die die Gleichungen

$$\left[H^a - W_n^a, \psi_n^a\right] = 0 \tag{1}$$

identisch befriedigen.

Auf dieses Atom stoße ein Elektron; die Hamiltonsche Funktion des freien Elektrons ist

$$H^e = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

die Eigenwerte sind alle positiven Zahlen W^e und die Eigenfunktionen

$$e^{\pm ik(rs)}, \qquad k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} W^e; \tag{2}$$

die allgemeine Lösung, die einfallenden Wellen entspricht, ist

$$\psi_k^e = \int_{rs>0} c^0(s)\, e^{ik(rs)}\, d\omega; \tag{3}$$

sie genügt der Differentialgleichung

$$[H^e - W^e, \psi_k^e] = 0 \quad \text{oder} \quad \Delta\psi_k^e + k^2\psi_k^e = 0. \tag{4}$$

Zwischen dem Atom und dem Elektron bestehe die potentielle Energie

$$U(q; x, y, z). \tag{5}$$

Die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen führt auf die Hamiltonsche Funktion:

$$H = H^0 + \lambda H^{(1)},$$

wo

$$\left.\begin{aligned} H^0 &= H^a + H^e, \\ \lambda H^{(1)} &= U. \end{aligned}\right\}$$

Das ungestörte System hat die Lösung

$$W_{nk}^0 = W_n^a + W^e, \qquad \psi_{nk}^0 = \psi_n^a \psi_k^e.$$

Die Schrödingersche Differentialgleichung für das gestörte System

$$[H - W, \psi] = 0$$

lösen wir durch den Ansatz

$$\psi = \psi^0 + \lambda\psi^{(1)} + \cdots$$

Dann erhält man die Näherungsgleichungen

$$\begin{aligned} \left[H^0 - W_{nk}^0, \psi_{nk}^{(1)}\right] &= -U\psi_{nk}^0, \\ \left[H^0 - W_{nk}^0, \psi_{nk}^{(2)}\right] &= -U\psi_{nk}^{(1)}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

deren linke Seiten übereinstimmen. Wir schreiben sie ausführlich:

$$\left[H^a, \psi_{nk}^{(1)}\right] + \left[H^e, \psi_{nk}^{(1)}\right] - W_{nk}^0\psi_{nk}^{(1)} = -U\psi_{nk}^0,$$

oder

$$\left[H^a, \psi^{(1)}_{nk}\right] - \frac{h^2}{8\pi^2\mu}\,\Delta\,\psi^{(1)}_{nk} - W^{(0)}_{nk}\,\psi^{(1)}_{nk} = -\,U\,\psi^0_{nk}.$$

Diese Gleichung suchen wir durch den Ansatz zu lösen:

$$\psi^{(1)}_{nk} = \sum_m u^{(1)}_{nm}(\mathfrak{r})\,\psi^a_m,$$

d. h. durch eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen des ungestörten Atoms allein, deren Koeffizienten noch unbestimmte Funktionen des Ortsvektors r des Elektrons sind.

Nun wird nach (1)

$$\left[H^a, \psi^{(1)}_{nk}\right] = \sum_m u^{(1)}_{nm}(\mathfrak{r})\left[H^a, \psi^a_m\right] = \sum_m u^{(1)}_{nm}(\mathfrak{r})\; W^a_m\,\psi^a_m.$$

Die gegebene Funktion rechter Hand entwickeln wir in derselben Weise:

$$U\,\psi^0_{nk} = \psi^s_k \cdot U\,\psi^a_n = \psi^s_k \sum_m U_{nm}\,\psi^a_m;$$

die Koeffizienten bilden die Matrix, die der potentiellen Energie zugeordnet ist. Setzen wir diese Ausdrücke in die Differentialgleichung ein, so erhalten wir

$$\sum_m \psi^a_m \left\{u^{(1)}_{nm}(\mathfrak{r})\,W^a_m - \frac{h^2}{8\pi^2\mu}\,\Delta\,u^{(1)}_{nm} - u^{(1)}_{nm}\left(W^a_n + W^s\right)\right\} = -\sum_m \psi^a_m\,U_{nm}\,\psi^s_k.$$

Durch Gleichsetzen der Koeffizienten von ψ^a_m gewinnt man hieraus eine Differentialgleichung für $u^{(1)}_{nm}(\mathfrak{r})$; wir multiplizieren diese mit $-\frac{8\pi^2\mu}{h^2}$ und setzen zur Abkürzung

$$V = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\,U, \qquad V_{nm} = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\,U_{nm}, \tag{6}$$

$$k^2_{nm} = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(W^a_n - W^a_m + W^s\right) = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(h\,\nu^a_{nm} + W^s\right); \tag{7}$$

dann finden wir

$$\Delta\,u^{(1)}_{nm} + k^2_{nm}\,u^{(1)}_{nm} = V_{nm}\,\psi^s_k. \tag{8}$$

Damit haben wir das Problem auf das vorher behandelte des unelastischen Stoßes zurückgeführt; denn auch alle folgenden Näherungen führen zu derselben Wellengleichung. Der Unterschied gegen früher aber ist folgender: Jedem Übergang ($n \to m$) des Atoms entspricht eine besondere Differentialgleichung, deren rechte Seite durch das entsprechende

Matrixelement der potentiellen Energie bestimmt ist. Ferner tritt an die Stelle des k-Wertes der einfallenden Welle jedesmal ein anderer Wert k_{nm}, dem die Energie

$$W^e_{nm} = \frac{h^2}{8\pi^2\mu} k^2_{nm} = h\nu^a_{nm} + W^e \tag{9}$$

entspricht. Hieraus folgt bereits das qualitative Grundgesetz des Elektronenstoßes: Die Energie des Elektrons nach dem Stoße ist im allgemeinen nicht gleich der vor dem Stoße, sondern um eine Energiestufe $h\nu^a_{nm}$ des Atoms davon verschieden. Zu jedem Stoßprozeß gehört eine Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$\Phi_{nm} = \pi^2 k^2_{nm} |f^\infty_0(-k_{nm}\vartheta)|^2, \tag{10}$$

die man mit Hilfe der Formeln (12) oder (13), § 6, berechnen kann.

§ 8. Physikalische Folgerungen. Wir zeigen zunächst, daß unsere Formeln das qualitative Verhalten der Atome bei Stößen richtig wiedergeben, also die Tatsache der „Energieschwellen", die man immer als den Grundpfeiler der Quantentheorie und den gröbsten Widerspruch gegen die klassische Mechanik angesehen hat.

Wir ordnen die Energieniveaus des Atoms nach der Größe:

$$W^a_0 < W^a_1 < W^a_2 < \cdots$$

Der Index 0 bezeichnet also den Normalzustand, und es ist

$$h\nu^a_{nm} = W^a_n - W^a_m > 0 \quad \text{für} \quad n > m.$$

Wir betrachten zunächst den Fall, daß das Atom anfangs im Normalzustande ist. Dann sind alle $\nu^a_{m0} > 0$, und aus (9), § 7 folgt, daß

$$W^e_{0m} = W^e - h\nu^a_{m0}.$$

Ist nun $W^e < h\nu^a_{10}$, so würde W^e_{0m} für $m > 0$ negativ werden, was unmöglich ist; also muß $m = 0$ sein, mithin

$$W^e_{00} = W^e.$$

Es findet also „elastische" Reflexion statt, mit der Ausbeute Φ_{00}. Läßt man W^e wachsen, bis

$$h\nu^a_{10} < W^e < h\nu^a_{20},$$

so wird W^e_{0m} nur positiv für $m = 0$ und $m = 1$; man hat also entweder elastische Reflexion mit der Ausbeute Φ_{00} oder Resonanzanregung mit der Ausbeute Φ_{01}.

Wächst W^e weiter, bis

$$h\nu^a_{20} < W^e < h\nu^a_{30},$$

ist, so gibt es drei Fälle:

Elastische Reflexion mit der Ausbeute Φ_{00}, Anregung des ersten Quantensprunges mit Φ_{01}, Anregung des zweiten Quantensprunges mit Φ_{02}. In gleicher Weise geht es weiter.

Nun fassen wir den Fall ins Auge, daß das Atom anfangs im zweiten Quantenzustand ist ($n = 1$); dann ist $\nu^a_{10} > 0$ und $\nu^a_{1m} < 0$ für $m = 2, 3, \ldots$

Man hat also
$$W^e_{10} = W^e + h\nu^a_{10},$$
$$W^e_{11} = W^e,$$
$$W^e_{1m} = W^e - h\nu^a_{m1}, \quad m = 2, 3, \ldots$$

Ist nun $W^e < h\nu^a_{21}$, so ist W^e_{1m} negativ für $m = 2, 3, \ldots$; daher gibt es nur entweder einen Stoß zweiter Art mit Energiezunahme des Elektrons um $h\nu^a_{10}$ und der Ausbeute Φ_{10}, oder elastische Reflexion mit der Ausbeute Φ_{11}.

Wird
$$h\nu^a_{21} < W^e < h\nu^a_{31},$$
so tritt zu diesen Prozessen noch die Anregung des Zustandes $n = 2$ mit der Ausbeute Φ_{12}. So geht es weiter.

Im allgemeinen Fall, wenn das Atom anfangs im Zustande n ist, gibt es für
$$W^e < h\nu^a_{n+1,n}$$
nur Stöße zweiter Art, bei denen das Atom nach den Zuständen $0, 1, \ldots n-1$ herunterfällt und die Energiewerte $h\nu^a_{n0}, h\nu^a_{n1}, \ldots h\nu^a_{n,n-1}$ an das Elektron abgibt, mit den Ausbeuten $\Phi_{n0}, \Phi_{n1}, \ldots \Phi_{n,n-1}$, und die elastische Reflexion Φ_{nn}. Wächst W^e über $h\nu^a_{n+1,n}$ heraus, so treten Anregungen hinzu mit den Ausbeuten $\Phi_{n,n+1}, \Phi_{n,n+2}, \ldots \Phi_{n,m}$, wenn
$$h\nu^a_{n+1,n} < W^e < h\nu^a_{m+1,n}.$$

Die nächste Aufgabe wäre die Formel für die Ausbeute (10), § 7 zu diskutieren; doch wollen wir uns hier mit einer ganz vorläufigen, wohl auch recht anfechtbaren Betrachtung begnügen. Wir nehmen an, daß das Potential U nach Potenzen von r^{-1} entwickelt sei; für ein neutrales Atom hat man dann in erster Näherung die Dipolglieder
$$U(x, y, z) = \frac{e}{r^3}(\mathfrak{P}\mathfrak{r}), \tag{1}$$
wo $\mathfrak{P}(q)$ das elektrische Moment des Atoms ist. Diesem ordnen wir die Matrix $\mathfrak{P}_{nm}$
zu. Sodann wird nach (6), § 7:
$$V_{nm} = \frac{8\pi^2\mu e}{h^2}\left(\mathfrak{P}_{nm}\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right). \tag{2}$$

Natürlich kann dieser Ansatz nur richtig sein für Elektronen, die in beträchtlichem Abstand vom Atom vorbeifliegen. Wir beschränken also unsere Betrachtung auf solche Elektronen, für die $r > r_0$ ist[1]), und schreiben daher nach (13), § 6:

$$f_0^\infty(-k_{nm}\mathfrak{s}) = \frac{1}{4\pi^2 i k_{nm}} \int_{r_0}^{\infty} \varrho\, d\varrho \,\{F_{nm}(\varrho\mathfrak{s})\, e^{-i\varrho k_{nm}} - F_{nm}(-\varrho\mathfrak{s})\, e^{i\varrho k_{nm}}\}.$$

Wir nehmen nun an, die ankommenden Elektronen bilden ein paralleles Bündel, entsprechend einer ebenen Welle; dann ist

$$F_{nm}(\varrho\mathfrak{s}) = V_{nm}\, e^{ik\varrho\mathfrak{s}_z} = \frac{8\pi^2\mu e}{h^2}(\mathfrak{P}_{nm}, \mathfrak{s})\,\frac{e^{ik\varrho\mathfrak{s}_z}}{\varrho^2}.$$

Nunmehr wird

$$i\pi k_{nm} f_0^\infty(-k_{nm}\mathfrak{s}) = 4\pi\frac{\mu e}{h^2}(\mathfrak{P}_{nm}, \mathfrak{s})\, A, \tag{3}$$

wo mit $\mathfrak{s}_z = \cos\vartheta$

$$A = \int_{r_0}^{\infty} \frac{d\varrho}{\varrho}\cos[\varrho(k\cos\vartheta - k_{nm}], \tag{4}$$

oder

$$A = -C_i(r_0[k\cos\vartheta - k_{nm}]), \tag{5}$$

wo $C_i(x)$ den Integralkosinus[2]) bedeutet.

Nach (10), § 7 wird also die Ausbeutefunktion

$$\Phi_{nm} = \frac{16\pi^2\mu^2 e^2}{h^4}|\mathfrak{P}_{nm}, \mathfrak{s}|^2 A^2. \tag{6}$$

Mittelt man schließlich über alle Lagen des Atoms, so verschwinden die Mittelwerte der Produkte zweier Komponenten von $\mathfrak{P}_{nm}$ und die Mittelwerte der Quadrate der Komponenten werden gleich $\frac{1}{3}|P_{nm}|^2$, wo P den Betrag des elektrischen Moments bedeutet. Also erhält man

$$\Phi_{nm} = \frac{16\pi^2\mu^2 e^2}{3h^2}|P_{nm}|^2 A^2. \tag{7}$$

Wir wollen diesen Ausdruck für die Ausbeutefunktion kurz diskutieren.

Zunächst sieht man, daß in unserer Näherung die Ausbeute mit $|P_{nm}|^2$ proportional ist, d. h. für $m \neq n$ mit den Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeit b_{nm} der Einsteinschen Strahlungstheorie, die den Prozessen der Absorption und erzwungenen Emission im Strahlungsfeld

[1]) Die Ausschließung der zentralen Stöße bedeutet den vorläufigen Verzicht auf die Deutung einer besonders interessanten Gruppe von Erscheinungen, nämlich die Durchdringbarkeit der Atome für langsame Elektronen (Ramsauer-Effekt).

[2]) S. E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909, S. 19.

entsprechen (nicht mit den Wahrscheinlichkeiten der spontanen Ausstrahlung $a_{n\,m} = \frac{8\pi h \nu_{n\,m}^3}{c^3} b_{n\,m}$)[1].

Die Ausbeute der elastischen Reflexionen ist proportional zu $|P_{n\,n}|^2$, einer Größe, die optisch nicht wirksam ist. Die Diagonalelemente der Matrix $P_{n\,m}$ werden im allgemeinen Null sein[2]; nämlich außer in den wenigen Fällen, wo ein linearer Starkeffekt existiert (wie beim Wasserstoffatom). Herr Pauli hat mir mitgeteilt, daß er sogar das Verschwinden der Diagonalglieder der Quadrupol- und höheren Momente für die s-Terme der Alkalien und die Normalzustände der Edelgase und Erdalkalien ableiten konnte, ein Resultat, das den exakten Ausdruck für die Kugelsymmetrie des Wirkungsbereichs der Atome darstellt. Unsere Annäherung genügt also nicht zur Berechnung der elastischen Reflexionen, hierfür muß man die Näherung einen Schritt weiter treiben. Dies soll demnächst geschehen, um die Möglichkeit zu gewinnen, unsere Theorie an dem großen Beobachtungsmaterial (Lenard und andere) über freie Weglängen von Elektronen in nicht erregten Gasen zu prüfen. Ohne genaue Rechnung kann man einsehen, daß dann die Ausbeute durch Glieder bestimmt wird, die in $P_{n\,m}$ von der vierten Ordnung sind. Diese Glieder sind natürlich viel kleiner als die $|P_{n\,m}|^2$. Danach können wir verstehen, daß der normale Querschnitt der Atome ($n = 0$) für langsame Elektronen sehr viel kleiner ist (von der Größenordnung des „gaskinetischen") als der für schnelle Elektronen, die anregen können[3].

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Richtung wird durch die Funktion A^2 nach (5) bestimmt. Sie entspricht offenbar einer Beugungserscheinung.

Diese Folgerung der de Broglieschen Theorie hat vor etwa einem Jahre W. Elsasser[4]) gezogen. Indem er mit der Wellenvorstellung ernst machte, schloß er, daß langsame Elektronen an Atomen in solcher

---

[1]) S. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **23**, 330, 1924; Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 27, 1924. M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.

[2]) Beim harmonischen Oszillator z. B. sind sie Null, beim anharmonischen sind sie vorhanden.

[3]) Literatur hierzu findet man in dem soeben erschienenen Buche von J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße (Berlin, J. Springer, 1926).

[4]) W. Elsasser, Die Naturwiss. **13**, 711, 1925. Die Größenordnungsbeziehung, die Elsassers Überlegung zugrunde liegt, beruht auf der de Broglieschen Formel für die Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{\sqrt{2\mu W}}.$$

Weise abgelenkt werden müssen, daß ihre Verteilung nach dem Stoße etwa der Intensität des an einer kleinen Kugel abgebeugten Lichtes entspricht[1]). Er brachte damit in Verbindung die Beobachtungen von Ramsauer über die freie Weglänge von Elektronen[2]) und Experimente von Davisson und Kunsman[3]) über die Winkelverteilung von Elektronen, die an einer Platinplatte reflektiert werden. Inzwischen ist die Richtigkeit der Überlegung durch Experimente von Dymond[4]) bewiesen worden, der direkt das Auftreten von Interferenzmaxima bei reflektierten Elektronen in Helium beobachtet hat. Eine Prüfung unserer Formel an dem Beobachtungsmaterial soll später erfolgen.

§ 9. Schlußbemerkungen. Auf Grund der vorstehenden Überlegungen möchte ich der Meinung Ausdruck geben, daß die Quantenmechanik nicht nur das Problem der stationären Zustände, sondern auch der Übergangsvorgänge zu formulieren und zu lösen erlaubt. Die Schrödingersche Fassung scheint dabei der Sachlage bei weitem am leichtesten gerecht zu werden; überdies ermöglicht sie die Beibehaltung der gewöhnlichen Vorstellungen von Raum und Zeit, in denen sich die Ereignisse in ganz normaler Weise abspielen. Dagegen entspricht die vorgeschlagene Theorie nicht der Folgerung der kausalen Bestimmtheit des Einzelereignisses. Ich habe in meiner vorläufigen Mitteilung diesen Indeterminismus ganz besonders betont, da er mir mit der Praxis des Experimentators in bester Übereinstimmung zu sein scheint. Aber es ist natürlich jedem, der sich damit nicht beruhigen will, unverwehrt, anzunehmen, daß es weitere, noch nicht in die Theorie eingeführte Parameter gibt, die das Einzelereignis determinieren. In der klassischen Mechanik sind dies die „Phasen" der Bewegung, z. B. die Koordinaten der Teilchen in einem bestimmten Augenblick. Es schien mir zunächst unwahrscheinlich, daß man Größen, die diesen Phasen entsprechen, zwanglos in die neue Theorie einfügen könne; aber Herr Frenkel hat mir mitgeteilt, daß dies vielleicht doch geht. Wie dem auch sei, diese

---

Für 300-Volt-Strahlen hat man ungefähr $\lambda = 7 \cdot 10^{-9}$ cm, also Wellen von atomaren Dimensionen.

[1]) S. K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss., S. 293, 1901; G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908; P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 57, 1909.

[2]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; **72**, 345, 1923. Weitere Literatur siehe Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 3. Bd. (Berlin, J. Springer, 1924), Artikel R. Minkowski und H. Sponer, S. 67.

[3]) Davisson und Kunsman, Phys. Rev. **22**, 243, 1923.

[4]) Dymond, Nature. (Im Erscheinen begriffen; ich verdanke die Kenntnis dieser Arbeit dem Einblick in einen Brief, den Herr Dymond an Herrn J. Franck gerichtet hat.)

Möglichkeit würde nichts an dem praktischen Indeterminismus der Stoßvorgänge ändern, da man ja die Werte der Phasen nicht angeben kann; sie muß übrigens zu denselben Formeln führen, wie die hier vorgeschlagene „phasenlose" Theorie.

Ich möchte glauben, daß sich die Bewegungsgesetze der Lichtquanten in ganz analoger Weise behandeln lassen werden [1]). Nur hat man dann gleich beim Grundproblem der freien Ausstrahlung keinen zeitlich periodischen Vorgang, sondern einen Abklingungsprozeß, also keine Randwertaufgabe, sondern eine Anfangswertaufgabe für die gekoppelten Wellengleichungen der Schrödingerschen ψ-Größe und des elektromagnetischen Feldes. Die Gesetze dieser Kopplung aufzusuchen, ist wohl eines der dringendsten Probleme; es wird, wie ich weiß, an mehreren Stellen bearbeitet [2]). Wenn diese Gesetze formuliert sind, wird es vielleicht möglich sein, eine rationelle Theorie der Lebensdauer von Zuständen, der Übergangswahrscheinlichkeit bei Strahlungsprozessen, der Dämpfung und Linienbreite zu entwerfen.

---

[1]) Die Schwierigkeiten, die man bisher bei der Einführung des „Gespensterfeldes" in die Optik gefunden hat, scheinen mir zum Teil auf der stillschweigend gemachten Annahme zu beruhen, daß Wellenzentrum und emittierendes Partikel an demselben Ort sein müssen. Aber dies ist ja schon beim Comptoneffekt sicher nicht der Fall und wird wohl im allgemeinen niemals zutreffen.

[2]) Siehe z. B. die soeben erschienene Abhandlung von O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926.

Eiseneinkristalle.

I. Mitteilung: Magnetisierungskurven.

Von **Walther Gerlach** in Tübingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1926.)

Große stabförmige Eiseneinkristalle werden magnetisch untersucht. Es wird gezeigt, daß ihr abnormes magnetisches Verhalten nicht an den Einkristall als solchen gebunden ist, sondern auf der Ausbildung von Elementarmagneten beruht.

Im Verfolg meiner Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften von Eisenkristallen, über die in der Physikalischen Zeitschrift 1921[1]) und 1925[2]) kurz berichtet worden ist, haben sich eine Reihe von, wie mir scheint, neuen Tatsachen auf dem Gebiet des Ferromagnetismus ergeben. Soweit parallele Messungen anderer Autoren[3]) vorliegen, stimmen deren Resultate mit den unsrigen überein. Da unsere Ergebnisse in mancher Beziehung weitergehend sind, möge gestattet sein, im folgenden darüber zu berichten. Es enthält diese erste Mitteilung die Ergebnisse normaler magnetischer Messungen an Einkristallen, die nun möglich sind, weil wir große Kristalle in Stabform haben, während alle bisherigen Messungen mit kleinen Kristallen gemacht sind.

1. Das Material. Die jetzt verwendeten Eisenkristalle sind Einkristalle in Drahtform, die nach dem bekannten Verfahren von Czochralski hergestellt worden sind. Ausgangsmaterial ist gezogener Elektrolytdraht von Heraeus in Hanau. Je nach der Stärke der der Kristallisation vorangehenden überelastischen Dehnung werden mehr oder weniger große und gut ausgebildete Kristalle erhalten. Der größte Einkristall mit guter Ausbildung, nur durch ganz wenige kleine Einsprengungen gestört, ist 12 cm lang und 4 mm dick. Drei andere

---

[1]) Phys. ZS. **22**, 568, 1921. Hier habe ich erstmalig darauf hingewiesen, daß die Größe des Hystereseverlustes von grobkristallinen Eisensiliciumlegierungen mit abnehmender Zahl der Körner pro Kubikzentimeter abnimmt, und daß ein Kristallstück keine nachweisbare Hysterese hatte.

[2]) Ebenda **26**, 914, 1925. Ferner Vortrag in der „Magnetischen Woche", Zürich, 23. Juni 1926. Die vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus diesem Vortrag.

[3]) Vgl. Mitteilung in Nature, 29. Mai 1926, von Honda, Kaya und Masuyama; ferner D. Webster, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 570, 1925; ferner W. E. Ruder, Trans. Amer. Soc. for Steel Treating, Cleveland (Ohio) 1925. Die vorläufige Mitteilung Hondas enthält nur die in den genannten Arbeiten unter 2. und 3. schon enthaltenen Ergebnisse, besonders die Messungen der Magnetostriktion an Einkristallen von Webster (im Laboratorium von Kapitza); offenbar ist Honda und seinen Mitarbeitern diese ältere Literatur entgangen.

Kristalle haben, bei gleicher Dicke, Längen von 6 bis 8 cm. Andere Stäbe kristallisierten nicht zu einem einzigen Kristall, sondern zu Konglomeraten von mehr oder weniger großen einheitlichen Kristallstücken, welche häufig durch den ganzen Querschnitt des Stabes scharf aneinandergesetzt sind. Ein solcher Polykristall, wie wir der Kürze halber im folgenden diese Proben bezeichnen wollen, hat also das Aussehen, als ob eine Reihe von Einkristallen fest hintereinandergekittet sei. Die aufeinanderfolgenden Kristalle sind meist bezüglich der Oberfläche gleich orientiert, nur um die Achse verdreht. Auf die Orientierung selbst soll in einer späteren Mitteilung erst eingegangen werden, da vorerst noch nicht eindeutig zwischen Achsenrichtungseinfluß und Güte der Kristallisation unterschieden werden kann. Fig. 1 zeigt eine Photographie eines Einkristalls und eines kleinkristallinen Polykristalls nach Ätzung mit konzentrierter Salpetersäure und zum Vergleich einen normalen nichtkristallisierten Draht.

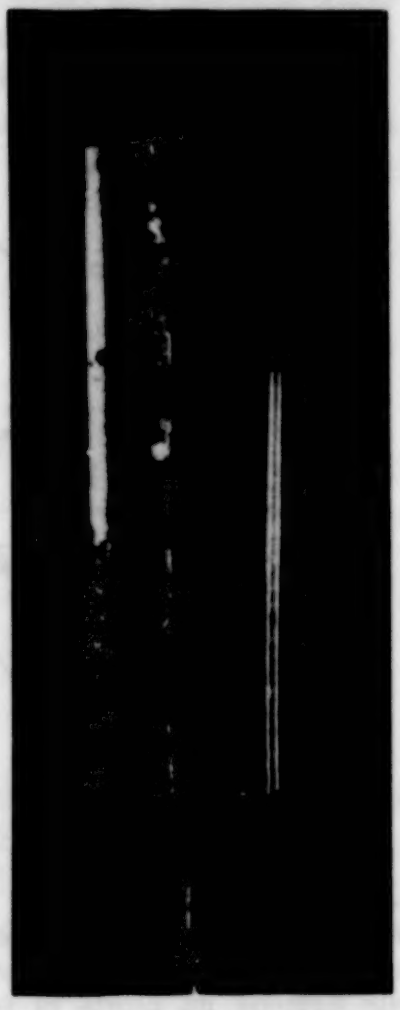


Fig. 1.

Die magnetische Untersuchung wurde sowohl nach der magnetometrischen Methode als auch nach der ballistischen Methode (Kommutierungskurve oder Additionsmethode) vorgenommen. Außer Ein- und Polykristallen wurde das Ausgangsmaterial ohne und mit thermischer Vorbehandlung und nach mechanischer Deformation untersucht.

2. Entmagnetisierungsfaktor. Bei der absoluten Auswertung der Magnetisierungskurven ergibt sich bekanntlich eine Schwierigkeit wegen des großen Einflusses des Entmagnetisierungskoeffizienten, der für zylindrische Stäbe mit nicht sehr großem Formfaktor (Länge : Durchmesser) erhebliche Werte annimmt und so vor allem bei weichem Material die absoluten Magnetisierungswerte bei schwachen magnetisierenden Feldern stark beeinflußt. Von der Herstellung von Ellipsoiden aus dem kristallisierten Material mußte vorerst abgesehen werden, da sich ein

Einfluß der mechanischen Bearbeitung auf die magnetischen Eigenschaften ergab. Doch gab sehr vorsichtiges Abdrehen der Kristalle keine fälschenden Einflüsse, wie durch Vergleich von abgedrehten und nicht abgedrehten Polykristallen festgestellt wurde, wenn die abgedrehte Oberfläche mit Salpetersäure abgeätzt war. Der Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors auf die vergleichenden Messungen wurde einmal dadurch herabgesetzt, daß stets Proben mit dem gleichen Formfaktor verglichen wurden. Durch Variieren des Formfaktors des Ausgangsmaterials wurde weiterhin festgestellt, daß bei Annahme der von Gumlich zusammengestellten Werte für den Entmagnetisierungsfaktor die gescherten Magnetisierungskurven nahe identisch wurden [1]). Die in Betracht kommenden Werte für den Entmagnetisierungsfaktor lagen zwischen 0,1 und 0,01. Hierbei wird allerdings die Annahme gemacht, daß der Entmagnetisierungsfaktor nur von der äußeren Form abhängt, nicht auch von der Mikro- oder Makrokristallstruktur der Probe.

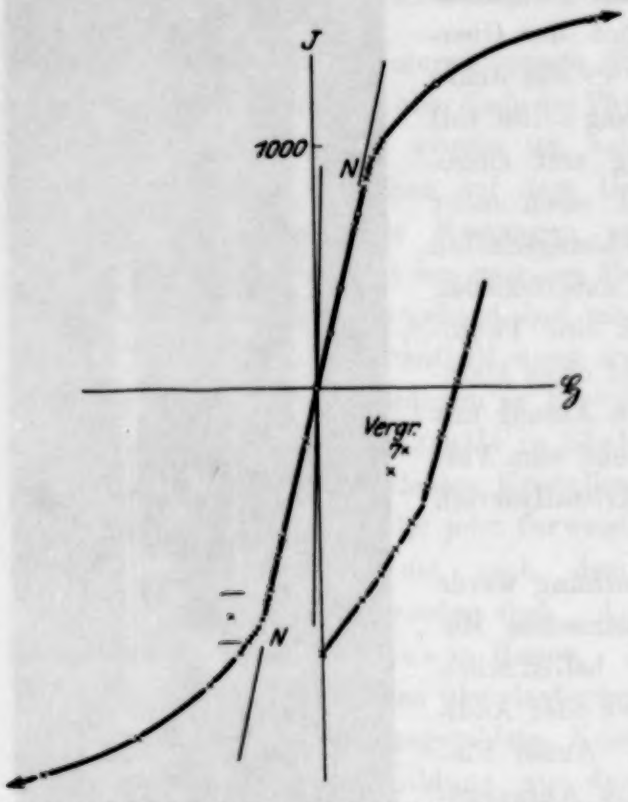


Fig. 2. Vollständiger Zyklus des Kristalls Nr. 2 (ungeschert).

3. Magnetometrische Messungen an Einkristallen. Über die Methode ist nichts zu sagen, es wurde die normale Anordnung mit Kompensationsspule verwendet. Das Magnetometer war nach Art der Paschenschen Galvanometersysteme aus einer Anzahl kleiner Magnetchen zusammengesetzt, so daß es stets als im homogenen Felde der Probe befindlich angesehen werden kann. Seine Schwingungsdauer im Erdfeld war $^1/_2$ sec. Das Erdfeld an der Stelle des Magnetometers wurde nach der Gaußschen Methode bestimmt. Die Magnetisierungsspulen hatten solche Dimensionen, daß auf die Länge des zu magnetisierenden Stabes

[1]) Vgl. Anmerkung zu Fig. 4.

das Feld hinreichend homogen war. Fig. 2 gibt eine Magnetisierungskurve des Einkristalls Nr. 2. Sie ist gekennzeichnet durch einen fast geradlinigen Anstieg bis zu ungefähr 13000 absoluten B-Einheiten bei etwa 5 Gauß korrigiertem Feld. Hier tritt ein scharfer Knick auf. Die Kurve verläuft bei steigendem Felde wieder annähernd geradlinig, um dann langsam sich der Sättigung zu nähern. Bei abnehmendem Felde durchläuft die Magnetisierung dieselbe Kurve mit einer Genauigkeit von 1 Prom. Die Kurve ist nicht geschert, jedoch ist die Lage der Scherungslinie durch N angedeutet. Über die genaue Messung der Remanenz wird später gesprochen werden. Es wurde sodann die Knickstelle besonders durchgemessen. Nur der Einkristall Nr. 2 zeigte die ideale Form, welche in der folgenden Figur nach mehreren Messungen dargestellt ist (Fig. 3).

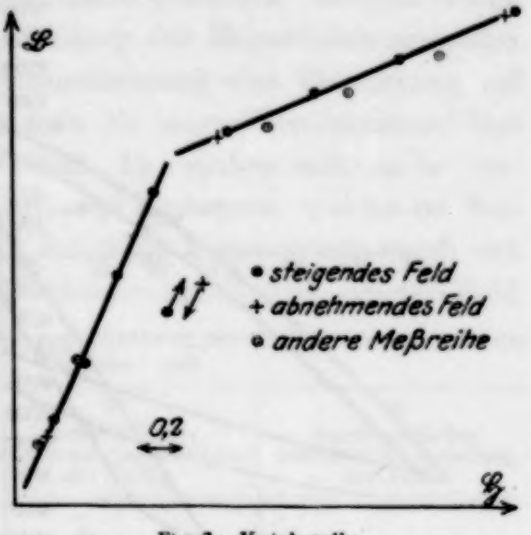


Fig. 3. Knickstelle.

Das maximale Magnetisierungsfeld betrug 750 Gauß. Bis zu diesem Felde war noch keine völlige Sättigung erreicht. Diese dürfte bei etwa $4\pi J_\infty = 22000$ liegen. Es muß bemerkt werden, daß letztere Versuche erst ausgeführt wurden, nachdem mit den vier besten Einkristallen schon eine große Anzahl anderer Versuche ausgeführt worden war. Hierbei sind die Proben sicher nicht unverändert geblieben, denn in der Schärfe, wie in obiger Figur dargestellt, ist der Knick heute nicht mehr vorhanden. Ob es sich hierbei um eine Alterungserscheinung oder nur um Veränderung durch mechanische Deformationen handelt (s. Ziff. 8), kann noch nicht gesagt werden.

4. Anfangspermeabilität. Mit astasiertem Magnetometer wurde die Magnetisierung bei schwachen Feldern und sehr kleinen Stufen der Magnetisierungserhöhung gemessen. Hier ergeben sich, wie die folgende Fig. 4 zeigt, ganz außerordentlich starke Unterschiede zwischen dem Verhalten des Kristalls und des Ausgangsmaterials. Während letzteres die bekannte linsenförmige Hystereseschleife ergibt, zeigt der Einkristall eine völlig geradlinige Änderung der Magnetisierung mit dem Felde bei sehr schmaler Breite der Hysteresefläche. Die Kurven sind geschert, doch sind die Absolutwerte der Induktion

wegen der Unsicherheit des Entmagnetisierungsfaktors[1]) nicht ganz zuverlässig. Deshalb wurde vorerst darauf verzichtet, auch die Permeabilitätswerte anzugeben. Die Permeabilität bei einigen zehntel Gauß ist etwa 1000, die maximale Permeabilität etwa 4000.

5. Remanenz und Koerzitivkraft. Auch die Größe der Remanenz und der Koerzitivkraft wurde bei verschiedenen Proben mit empfindlicher Anordnung gemessen. Es ergaben sich Werte zwischen 0,05 und 0,2 Gauß. Die wahre Remanenz kann wegen der Unsicherheit des Entmagnetisierungsfaktors nur geschätzt werden. Sie lag bei

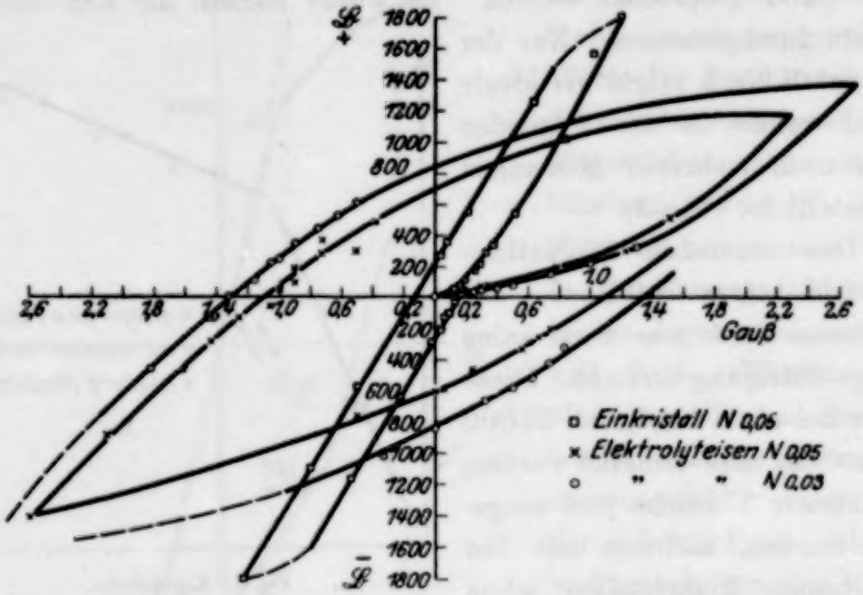


Fig. 4. Schwache Magnetisierung für Einkristall und Ausgangsmaterial (gescherte Kurven).

verschiedenen Proben zwischen 50 und 300 absoluten B-Einheiten, also in einer bisher noch nie erreichten Größenordnung.

6. Magnetische Nachwirkung. Die Induktionskurve eines Einkristalls und eines Polykristalls wurde nach der ballistischen Methode gemessen und festgestellt, daß Kommutierungsmethode und Methode der sukzessiv gesteigerten Induktionssprünge die gleiche B-Kurve ergaben. Die Größe des Kommutierungsausschlages des Einkristalls ist unabhängig von der Zahl der Kommutierungen, während das nicht kristallisierte Material die bekannten Viskositäts- und Akkommodationserscheinungen

[1]) Für das Ausgangsmaterial sind zwei Kurven angegeben, die mit Proben von verschiedenem Formfaktor aufgenommen und demnach mit verschiedenen Entmagnetisierungsfaktoren korrigiert sind. Man sieht, daß die benutzten N-Werte angenähert richtig sind.

zeigt: erst nach mehrmaligem Kommutieren wird konstante Induktionsänderung erreicht. Auch bei der magnetometrischen Messung konnten keine Nachwirkungserscheinungen beobachtet werden. Es fiel nur manchmal auf, daß die an sich sehr schmale Hystereseschleife, wenn sie überhaupt nachweisbar war, merklich verschiedene Breite hatte. Außerordentlich starke Viskositätserscheinungen wurden nun beim Einkristall beobachtet, als die Frage nach der Größe der geringen Remanenz eingehender untersucht wurde. Hierzu wurde ein hoch astasiertes Magnetometer verwendet, mit welchem das remanente Moment, welches nach verschieden starker Magnetisierung zurückblieb, gemessen wurde. Der Magnetisierungsausschlag selbst wurde nicht gemessen, sondern durch ein besonderes Gegenfeld oder durch Stellung der Magnetisierungsspulen parallel zum Erdfeld während der Magnetisierung eine Einwirkung auf das astasierte Magnetometer vermieden, da die Magnetisierungsausschläge einige tausend Skalenteile betragen hätten. Es ergaben sich nun bei verschiedenen Meßreihen Werte der scheinbaren Remanenz, welche im Verhältnis 1 : 3 schwankten. Der Grund für diese Unterschiede ergab sich in einem Einfluß der Schnelligkeit der Feldänderung bei abnehmendem Feld.

Magnetisierendes Feld in Gauß	Remanenz nach					
	a) plötzlicher Ausschaltung des Feldes		b) kontinuierlicher langsamer Ausschaltung des Feldes		c) kontinuierlicher schneller Ausschaltung des Feldes	
	Kristall	Nichtkristall	Kristall	Nichtkristall	Kristall	
2,5	5	12	—	—		—
5	7	25	—	26		—
10	8	41	15	45		—
20	9	53	19	—		18—19
50	10	74	—	93		—
150	10	125	23	175		—
250	6	130	24	180		21,5—24
380	4	130	—	—		—

Es wurde kontinuierlich die magnetische Feldstärke bis zu bestimmten Feldern (Abszisse der Fig. 5) erhöht und das Feld dann plötzlich auf Null gebracht. Hierbei ergaben sich die scheinbaren Remanenzwerte (in relativem Maße) der Spalte 2. Wurde sodann in gleicher Weise magnetisiert, das Feld aber kontinuierlich mittels Schiebewiderständen auf Null gebracht, so erhielt man die scheinbaren Remanenzwerte der Spalte 3. Die Werte sind weitgehend reproduzierbar. Spalte 4 gibt noch einige Werte, die bei mehr oder weniger schneller, aber stets kontinuierlicher Schwächung des Feldes erhalten wurden. Sie unterscheiden sich nur wenig von den Werten der Reihe 3. Die anderen Kolonnen der

Tabelle geben die Werte, die bei dem gleichen Versuche mit einem nicht kristallisierten Eisenstück genau gleicher Form erhalten wurden. Auch hier ist die Erscheinung vorhanden, jedoch in wesentlich geringerem Maße. Fig. 5 gibt die Resultate in Kurvenform.

Das auffallendste an dieser Beobachtung an dem kristallisierten Material ist die Tatsache, daß die Remanenz bei plötzlicher Feldausschaltung um so schwächer ist, je größer die vorangegangene Magnetisierung war. Eine plötzliche große Feldänderung bedingt das gleichzeitige Umklappen einer sehr großen Anzahl von Elementarmagneten; die hierbei eintretende Störung des inneren Feldes ist so groß, daß praktisch alle Elementarmagnete aus der Zwangslage im Magnetisierungszustande in

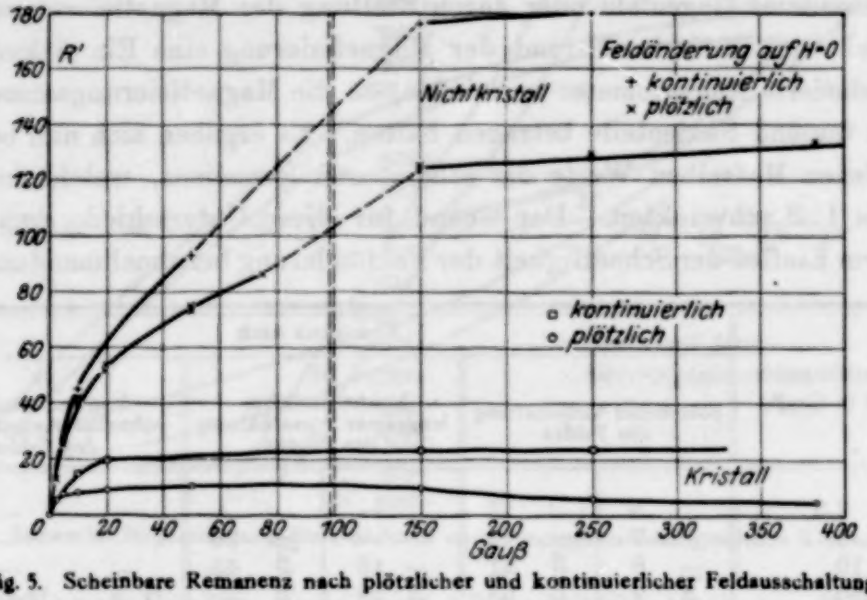


Fig. 5. Scheinbare Remanenz nach plötzlicher und kontinuierlicher Feldausschaltung.

ihre natürliche Lage zurückkehren, eine Erscheinung, die man übrigens an dem Ewingschen Modell ganz schön beobachten kann, wenn man einmal einen, ein andermal mehrere Magnetchen gleichzeitig aus ihrer Lage herausdreht, wenn alle in einem gerichteten, d. h. ohne Feldwirkung labilen Gleichgewichtszustand sich befinden. Dreht man nur ein Magnetchen heraus, so wird nur die nächste Umgebung gestört. Klappt man aber gleichzeitig an verschiedenen Stellen Magnete um, so wird die Anordnung des ganzen Gefüges verändert.

7. Untersuchung der einzelnen Körner eines Polykristalls. Eine kleine Spule wird an verschiedene Stellen eines langen Polykristalls gebracht und so nach der Induktionsmethode bei gleichmäßiger Magnetisierung des ganzen Stabes die Magnetisierungskurve einzelner Körner aufgenommen. Von einer sehr großen Anzahl solcher Messungen

seien in der Fig. 6 drei Kurven[1]) gegeben. Kurve I zeigt die BH-Kurve eines gut ausgebildeten Kristallstückes innerhalb des Polykristalls. Kurve III ist die Magnetisierung eines weniger guten Kristallstücks (Ätzfiguren nicht ganz gleichmäßig) und IV die Magnetisierungskurve eines sehr schlecht kristallisierten Stückes. Es fällt hierbei, wie auch bei vielen anderen Versuchen auf, daß zwischen der Größe der Hysterese und der Form der jungfräulichen Kurve kein einfacher Zusammenhang

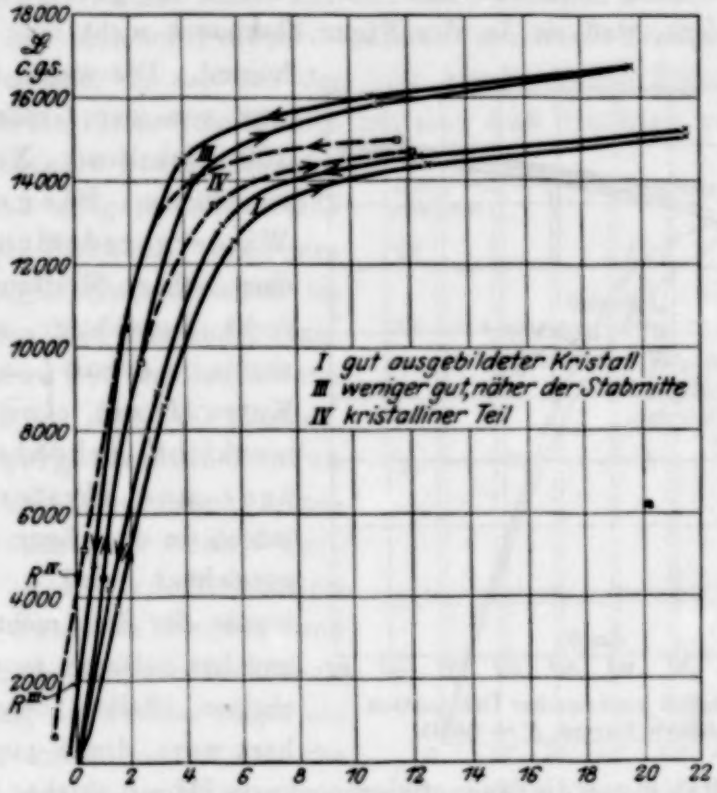


Fig. 6. Hystereseschleifen von Kristallkörnern (geschert).

besteht. Deutlich ist nur zu sehen, daß die Größe der Hysterese mit der Güte der Kristallisation abnimmt. Kurve I zeigt, daß die vorstehend beschriebene Nachwirkungserscheinung auch noch stark vorhanden ist, wenn das Feld von etwa 1 Gauß plötzlich auf Null gebracht wird: Dann verschwindet nämlich die bei 1 Gauß noch vorhandene Remanenz völlig.

8. Einfluß mechanischer Deformationen, mechanische und thermische Veränderung der Hysterese. Ohne daß im generellen Verhalten verschiedener Kristalle große Unterschiede auftreten, zeigt die

[1]) Diese Messungen hat Herr cand. phys. E. Dussler ausgeführt, der sich seit einiger Zeit mit dem Studium der Einkristalle befaßt. Die Kurven sind geschert.

Schärfe des Umbiegens der Magnetisierungskurve von dem steil aufsteigenden Teile in den schwach gegen die Feldachse geneigten Teil der Kurve bei verschiedenen Proben sehr wechselnden Charakter. Es wurde daher versucht, ob durch mechanische Beanspruchung eine Änderung des magnetischen Verhaltens bedingt ist, ob eine vorübergehende mechanische Deformation eine dauernde magnetische Deformation bedingt. Das Ergebnis war sehr überraschend. In der Fig. 7 stellt Kurve I die Magnetisierungskurve eines Kristallstabes dar, welcher im ganzen so geringe Hysterese zeigte, daß sie in der Figur überhaupt nicht zum Ausdruck kommt. Die wahre Remanenz war von der Größenordnung 200 Einheiten. Nach einmaligem Biegen und Wiedergeraderichten, welches ohne Kraftanstrengung recht vorsichtig ausgeführt wurde, ergab sich die Kurve II und eine bereits merklich erhöhte Remanenz und Hysterese, die jedoch in der Figur nicht eingezeichnet sind. Nunmehr wurde der Stab mehrmals hin und her gebogen, so daß er an einigen Stellen bereits ganz hart war: dieser „mechanisch verfestigte" Stab ergab die Magnetisierungskurve III mit starker Hysterese und einer wahren Remanenz von etwa 25 Proz. der maximalen Induktion.

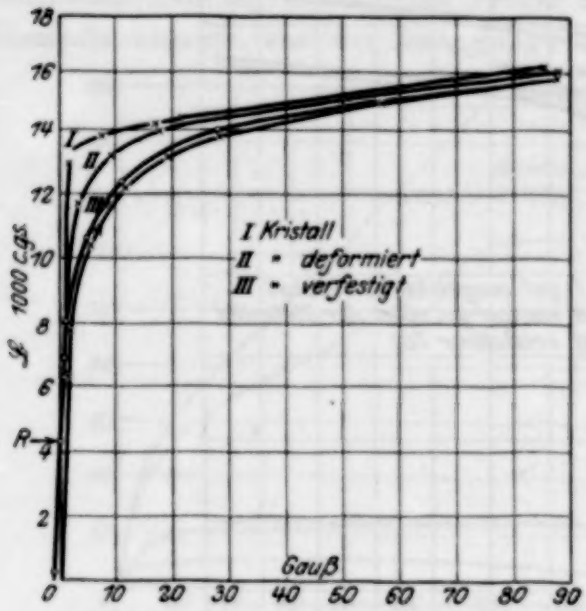


Fig. 7. Einfluß mechanischer Deformation (gescherte Kurven, $N = 0{,}031$).

Die gleichen Versuche wurden nun gemacht mit einem einzelnen Korne eines Polykristalls, das durch schwaches Hin- und Herbiegen mechanisch deformiert war. Es ergab sich dann der weniger schwache Anstieg, die abgerundete Form des Knickes und erhebliche Hysterese. Jetzt wurde das einzelne Korn im Bunsenbrenner geglüht und erneut die Magnetisierungskurve aufgenommen; es war völlige Regeneration des Ausgangszustandes eingetreten, sowohl bezüglich der Form der Magnetisierungskurve, als auch bezüglich der verschwindenden Hysterese. In Fig. 8, welche diese Messungen zeigt (ungeschert!), ist die Kurve I vor, die Kurve II nach der mechanischen Deformation auf-

genommen. Die Kreuze in Kurve I wurden nach dem Glühen im Bunsenbrenner erhalten.

9. Bemerkung zu einem Versuch von Gumlich. Vor einigen Jahren[1]) hat Gumlich einen Versuch mitgeteilt: Von Franz Fischer hergestelltes Elektrolyteisen wurde wiederholt im Vakuum geglüht und langsam gekühlt. Dann erlangte es einen Zustand außerordentlich kleiner Hysterese, mit einer Koerzitivkraft von 0,12 eine Remanenz von 860 B-Einheiten. Gumlich hat zuerst nur mit einer einzigen Probe — dann auch mit manchen anderen Proben — diesen extremen Zustand des Eisens erreicht, welcher in der Tat den hier beschriebenen Eigenschaften des kristallisierten Eisens sehr ähnlich ist, nur daß die hier verwendeten Eisenkristalle noch kleinere Hysterese zeigen. Es wurde nun von Heraeus bezogenes drahtförmiges Elektrolyteisen im elektrischen Ofen während 2 Stunden auf etwa 900° erhitzt, sodann abgekühlt in etwa 10 Minuten. Die so hergestellten Proben zeigten nun überraschenderweise sämtlich das Verhalten der Gumlichschen oben erwähnten Probe, zum Teil sogar noch kleinere Remanenz. Die Ätzung der Proben zeigte ein sehr fein kristallines Korn, die Mehrzahl der Kristallflächen war kleiner als 1 qmm. Obwohl also ein denkbar großer Unterschied zwischen dem Kristallisationszustand des Einkristalls und dieses Polykristalls besteht, ähneln sich beide in magnetischer Hinsicht außerordentlich.

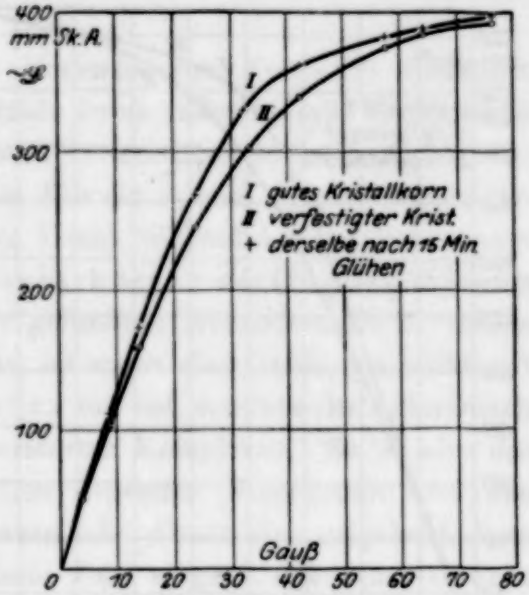


Fig. 8. Einfluß der Deformation und Temperaturregeneration (nicht geschert).

Es wurden jetzt die gleichen mechanischen Deformationsversuche mit diesen Proben gemacht, die mit den Kristallen gemacht worden waren: das Ergebnis war genau dasselbe. Es trat eine flache Kurve ein mit starker Hysterese. Auch die Regenerationsversuche durch kurzdauerndes Glühen im Bunsenbrenner ergaben genau dasselbe Resultat. Die folgende

[1]) E. Gumlich, z. B. Elektrot. ZS. **36**, Heft 51 u. 52, 1915.

Fig. 9 ergibt die Kommutierungskurve für das geglühte Elektrolyteisen I, in II die Kommutierungskurve nach der Deformation und in III (die liegenden Kreuze) die Kurve nach der Regenerierung durch Glühen im Bunsenbrenner. Man sieht deutlich, daß die Kurve, die nach der Regeneration erhalten ist, noch etwas steiler verläuft als die ursprüngliche, da alle liegenden Kreuze noch etwas über der Kurve I liegen. Kurve III ist der Übersichtlichkeit halber nicht ausgezeichnet.

10. Diskussion einiger anderer Versuche. Gumlich hat bei der Diskussion seiner Versuche die Möglichkeit diskutiert, daß das abnorme Verhalten des Elektrolyteisens, welches er beobachtete, eine wahre Remanenz von 860 Einheiten, auf besonders großer Reinheit dieses Eisens beruht. Man könnte daran denken, auch das Verhalten der Einkristalle lediglich der Reinheit zuzuschreiben, da, wie ja Tammann auch direkt gezeigt hat, Kristalle beim Wachsen etwa vorhandenen Schmutz vor sich herschieben. Dann ist aber nicht erklärlich, wieso diese chemische Reinheit durch die mechanische Deformation zerstört und die Zerstörung durch darauffolgende kurzdauernde Erhitzung wieder rückgängig gemacht werden kann. Wir müssen also sagen, daß nicht chemische Reinheit, sondern magnetische Reinheit für den beobachteten Effekt verlangt wird[1]). Unter magnetischer Reinheit soll verstanden sein die ideale Ausbildung der Kristallkomplexe, welche als magnetische Elementarkörper anzusehen sind. Diese Elementarkörper scheinen nun nicht sehr groß zu sein. Das möchten wir aus folgender Betrachtung der bekannten Versuche von Kaufmann und Meier[2]) schließen. Kaufmann und

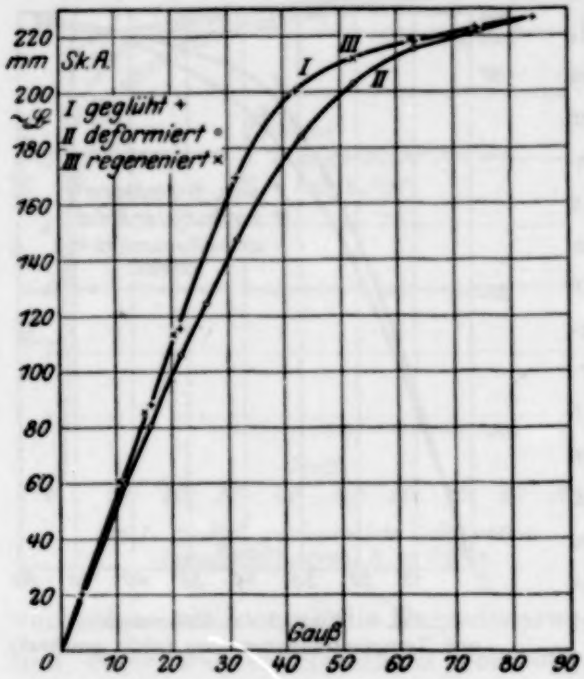


Fig. 9. Deformation und Regeneration von fein kristallisiertem Elektrolyteisen.

[1]) Über den Einfluß elastischer Deformation auf die Magnetisierung von Einkristallen wird der Verfasser in kurzem nach Untersuchungen über den Barkhausen-effekt eine Mitteilung machen.

[2]) W. Kaufmann und Meier, Phys. ZS. **12**, 513, 1911. Daselbst frühere Literatur. Ferner R. Gans, ebenda S. 811.

Meier fanden, wie vorher schon Maurin und gleichzeitig Gans, daß elektrolytisch hergestellte Eisenschichten breite Hystereseschleifen und außerordentlich steilen Anstieg der Hysteresekurven zeigen, erkannten aber, daß diese Hystereseform nicht dem Eisen selbst, sondern dem mit Wasserstoff gesättigten Eisen zukommt. Durch Entfernen des Wasserstoffs wurden die Kurven weniger steil und schmaler. Allein durch kathodische Polarisation, wodurch wieder Wasserstoff von dem Metall absorbiert wird, geht das Eisen wieder in den ersten Zustand über. Dieser ist also bedingt durch die Verhinderung der Ausbildung der normalen Magnetisierung durch die störenden Felder des absorbierten Wasserstoffs. Es scheint nicht ausgeschlossen, durch quantitatives Verfolgen solcher Absorptionsvorgänge Aufschluß über die Größe der Elementarkörper zu erhalten[1]).

Im gleichen Sinne sollen die Versuche von Forrer[2]) diskutiert werden. Forrer hat dünne Nickeldrähte durch äußerst starke mechanische Deformation in einen Zustand gebracht, in welchem sie breite Hysteresekurven mit fast vertikal ansteigenden Kurven zeigen. Durch solche Behandlung werden nicht nur die den Draht bildenden Kriställchen verkleinert, sondern auch die Elementarkörper der Magnetisierung schon zerstört. Die von Forrer gefundene Koerzitivkraft bei diesen innerlich total zerstörten Kriställchen ist somit eine Größe, die nicht mit der Magnetisierung als solcher etwas zu tun hat, sondern charakteristisch ist für das innere Feld bei völlig zerstörten Komplexen. Es ist also das Feld, welches nötig ist, aus regellos liegenden Magnetonen erst den Elementarkörper magnetisch aufzubauen. Ist dieser aber aufgebaut, dann ist das hierzu erforderliche magnetische Feld so groß, daß es zur völligen Drehungsmagnetisierung[3]) der ganzen Probe ausreicht, d. h. daß die Magnetisierung von dem positiven in den negativen Wert umschlägt.

11. Schlußfolgerung. Wir nehmen somit an, daß es zwei charakteristische Magnetisierungsvorgänge gibt: der eine ist gegeben durch den von uns an Einkristallen beobachteten. Er ist nicht an den Einkristall als solchen, d. h. etwa mechanisch oder kristallographisch gebunden,

---

[1]) Noch eine auffällige Parallele soll wenigstens anhangsweise erwähnt werden. Bekanntlich gelingt es leicht, siliziertes Blech mit sehr guten magnetischen Eigenschaften zu erhalten, und Kristallisationsversuche haben ergeben, daß dieses silizierte Blech außerordentlich leicht kristallisiert.

[2]) R. Forrer, C. R. **180**, 1253 u. 1394, 1925.

[3]) Forrer unterscheidet zwischen zwei Arten der Magnetisierung: Drehung und Einrichtung.

sondern an die bei kristallographisch idealer Ausbildung an sich gegebene ideale Ausbildung der magnetischen Elementarkörper. Der andere Zustand ist charakterisiert durch das völlige Fehlen der magnetischen Elementarkörper, welche erst durch das Feld gebildet werden müssen. In diesem Zustand befindet sich das Forrersche Nickel. Die gewöhnlichen Magnetisierungskurven kommen durch Mittelung dieser beiden Zustände zustande.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft sei verbindlichst für die entgegenkommende Unterstützung gedankt.

Tübingen, Phys. Institut, 16. Juli 1926.

Über die Färbungen der druckzerstörten Erdalkalischwefelphosphore[1]).

Von **Jerzy Stalony-Dobrzański** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1926.)

Die Farben der druckzerstörten Erdalkalisulfide sind mit sehr weitgehender Annäherung nichts anderes als die Farben der mit den Salzen der betreffenden Erdalkalimetalle gefärbten Bunsenflammen. Dieselbe Farbenübereinstimmung ist zu erwarten auch bei Radiumsulfid. Die Druckfarbenerscheinungen finden ebensogut statt bei schmelzmittfreien, reinen Sulfiden.

Die Phosphoreszenzfähigkeit der Erdalkalischwefelphosphore ist allgemein bekannt. Diese Sulfide spielen neben dem Zinksulfid in den heute sehr zahlreichen Gruppen der phosphoreszierenden Körper wegen der Stärke und der Dauer des Leuchtens eine hervorragende Rolle; deswegen sind sie von großer, sowohl theoretischer als auch praktischer Bedeutung. Was die theoretische Auffassung dieser Erscheinungen betrifft, so ist heutzutage am besten die Lenardsche photoelektrische Phosphoreszenztheorie ausgearbeitet. Sie wurzelt[2]) in den berühmten Arbeiten dieses Forschers und seiner Schüler über diese Sulfide.

Neben der Phosphoreszenzfähigkeit haben die Erdalkalisulfide noch eine merkwürdige Eigenschaft, die mit jener in einer gewissen Beziehung steht. Nämlich diese an sich farblosen Körper färben sich deutlich beim Zerreiben im Mörser. Die Färbung ist noch intensiver, wenn statt des Zerreibens ein starker einseitiger Druck angewendet wird, sei es unmittelbares Zerdrücken im Mörser oder eine andere Art.

Man hat sich schon viel mit dieser auffallenden Erscheinung beschäftigt. Die ersten Beobachtungen bezogen sich auf Zinkoxyd. Namentlich stellt J. Tafel[3]) fest, daß ein längeres Einwirken von Kanalstrahlen Zinkoxyd braun färbt, und daß gleichzeitig die Phosphoreszenzfähigkeit sinkt. Dann findet Tafel dieselbe Erscheinung bei Anwendung von starkem Druck. Auch das Zinksulfid färbt sich beim Zerdrücken; nach Lenard[4]) fleischfarben, nach Tomaschek[5]) schokoladenbraun.

---

[1]) Mitgeteilt in der Sitzung der Polnischen Chemischen Gesellschaft in Warschau am 20. Mai 1926.

[2]) Ph. Lenard und V. Klatt, Über die Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. **15**, 225, 425, 633, 1904.

[3]) J. Tafel, Ann. d. Phys. **11**, 613, 1903.

[4]) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 676.

[5]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**, 189, 1921.

Anschließend an die Beobachtungen J. Tafels teilt P. Wäntig[1]) mit, daß auch Erdalkalisulfide beim Zerreiben im Mörser gefärbt werden, und daß die so hervorgerufene Farbe der Phosphoreszenzfarbe komplementär zu sein scheint, z. B. färbt sich Cu Sr-Phosphor rot, Ca Bi gelblich und Ba Cu grünlich. Es ist zu betonen, daß solch ein starkes Zerreiben auch hier die Phosphoreszenzfähigkeit erheblich vermindert; diese aber kehrt beim Erhitzen auf die Herstellungstemperatur des betreffenden Phosphors wieder, während gleichzeitig auch die ursprüngliche Farbe zum Vorschein kommt.

Ph. Lenard und V. Klatt[2]) stellten fest, daß außer dem Zinkoxyd auch die Erdalkalisulfide durch das Zerreiben (auch unter dem Schlag des Pistills) gefärbt werden; sie fanden außerdem, daß die Intensität der Färbung desto stärker ist, je härter das Präparat ist, daß die Druckfarbe vom Schwermetall wie auch vom Schmelzmittel unabhängig und daß die Farbe nur dem Erdalkalisulfid zuzuschreiben ist. So zeigen alle Calciumpräparate eine fleischbraunrote, die des Strontiums eine kirschrote und die des Bariums eine grüne Druckfarbe. Alle gefärbten Modifikationen phosphoreszieren nicht mehr und haben ein größeres spezifisches Gewicht.

In seiner späteren Arbeit[3]) stellte P. Wäntig fest, daß, im Gegensatz zu seiner ersten Voraussetzung, die Druckfarbe von der Phosphoreszenzfarbe unabhängig, folglich auch vom Schwermetall, und nur dem Erdalkalisulfid charakteristisch ist. Der Übergang von der farblosen zu der farbigen Modifikation ist mit Volumenverminderung verbunden und kann bei 150 bis 155° C in beiden Richtungen vor sich gehen.

Diese Tatsachen werden durch die Beobachtung von W. Hausser[4]) ergänzt. Die Druckfarbe ist keineswegs eine unmittelbare Folge des Zerreibens, denn das im Dunkeln zerriebene Präparat bleibt farblos, und erst durch das Beleuchten mit weißem Licht wird es schnell (etwa 1 Minute) gefärbt; was die Phosphoreszenzfähigkeit betrifft, so ist sie durch Druck unmittelbar vernichtet, bevor die Farbenerscheinung eintritt.

Im Jahre 1915 erschien die ausführliche, schon vorher erwähnte Arbeit[5]) von Lenard. Von der Menge scharfer Beobachtungen und deren genauer Analyse werden wir nur einige wichtige Tatsachen berühren, die unserer Frage am nächsten steben. Vor allem wurde der Druck durch starkes Anpressen und Reiben des besonders hart hergestellten

[1]) P. Wäntig, ZS. f. phys. Chem. **44**, 499, 1903.
[2]) Ph. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. **12**, 439—441, 1903.
[3]) P. Wäntig, ZS. f. phys. Chem. **51**, 435—472, 1905.
[4]) W. Hausser, Dissertation, Heidelberg 1913.
[5]) P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 676.

Präparats an einer Flachfeile erzeugt. Die nötige Härte des Präparats war durch einen reichlichen Zusatz von Schmelzmitteln ($CaF_2 + Na_2B_4O_7$) erlangt. Dann findet man, daß die im Dunkeln druckzerstörte Substanz sich unter dem Einfluß des kurzwelligen Lichtes färbt, dagegen wird die so gefärbte Modifikation durch das langwellige Licht entfärbt. Es ist zu bemerken, daß nach diesem Entfärben sich die Phosphoreszenzfähigkeit nicht wieder herstellt; also ist es von einer anderen Natur als das Entfärben durch Glühen. Solch abwechselndes Färben und Entfärben läßt sich mehrmals wiederholen. Das erste Färben ist mit einem starken lichtelektrischen Effekt verbunden, welcher in dem Maße sinkt, wie das Färben vor sich geht und im Augenblicke der Maximalfärbung einen konstanten Wert erreicht. Die nachfolgenden Färbungen sind nicht mehr von solchem lichtelektrischen Anfangseffekt begleitet, so daß die farblose und die entfärbte Modifikation in keinem Falle identisch sind. Lenard bezeichnet die Farben der Präparate wie früher: fleischrotbräunlich, kirschrot und grün. Was das Strontiumpräparat betrifft, so soll seine Farbe noch treffender durch das Vergleichen mit dem Heidelberger Buntsandstein bestimmt sein. Außerdem hat man noch die Absorptionsspektren studiert; es hat sich ergeben, daß das Ca-Präparat den blauen Teil des Spektrums absorbiert, das Strontium den grünen und blaugrünen und das Barium den roten. Bei diesen Absorptionsversuchen wurde in Chloroform aufgeschlämmtes, feines Sulfidpulver benutzt. Die Gesamtheit aller Erscheinungen, die mit der Druckzerstörung der Erdalkalisulfide verbunden sind, ist auf die Struktur der Zentrenmoleküle zu beziehen; so findet die photoelektrische Theorie der Phosphoreszenz in den oben beschriebenen Untersuchungen eine Bestätigung und Vertiefung.

Dieser grundlegenden Arbeit von Lenard folgen die von K. Göggel[1]) und von H. Kuppenheim[2]). Beide bleiben mit den Ansichten von Lenard im Einklang. Hier bemerken wir noch, daß Kuppenheim vier Druckerzeugungsmethoden angewendet hat: 1. Zerreiben im Mörser, 2. Zerreiben auf der Flachfeile, 3. Komprimieren in einer hydraulischen Presse bis auf 1500 Atm. (dabei erhält man Tabletten von 12,5 mm Durchmesser und 1,3 mm Dicke), 4. Komprimieren einer Aufschlämmung in Vaselinöl in einer hydraulischen Presse bis auf 7500 Atm. (in diesem Falle erhält man keine Färbung).

Wie aus dieser Zusammenfassung ersichtlich ist, bezeichneten die Verfasser mehrmals die Farben der druckzerstörten Präparate und be-

[1]) K. Göggel, Ann. d. Phys. **67**, 310, 1922.
[2]) H. Kuppenheim, ebenda **70**, 81, 1923.

mühten sich, eine genaue Beschreibung dieser zu geben, sei es durch Vergleichen oder durch Beschreibung der Absorptionsspektren. Ich glaube aber, daß man nicht die einfachste, kürzeste und genaueste Bestimmung der Farben bemerkt hat. Meiner Meinung nach würde sie lauten:

Die Farben der druckzerstörten Erdalkalisulfide sind mit sehr weitgehender Annäherung nichts anderes als die Farben der mit den Salzen der betreffenden Erdalkalimetalle gefärbten Bunsenflammen.

Um dies zu begründen, sollen vor allem die Versuche so eingerichtet sein, daß man möglichst die Farbe des druckzerstörten Präparats in reinster Form und voller Intensität (ohne sie durch weißes Licht zu verdünnen) beobachtet. Anfangs waren die hier angewandten Präparate, im Einklang mit den Vorschriften Lenards, so hart wie möglich hergestellt. Aus Vorsicht, um die Farbenerscheinungen nicht zu trüben, habe ich als Schmelzmittel nur die Fluoride und Borate derselben Metalle angewendet, also: $CaS + CaF_2$, $SrS + SrF_2$, $BaS + BaF_2$; die Alkalisalze waren ausgeschlossen. Um gleichzeitig die stärkste Färbung und eine zweckmäßigste Form des untersuchten Präparats zu bekommen, zerdrückte ich die etwas gepulverte Substanz in einem flachen, stählernen Diamantmörser stark mittels einer Presse oder durch einige Schläge auf das Pistill. So erhielt ich das Präparat in Form von kleinen, dünnen (0,15 bis 0,20 mm) Blättchen, welche im folgenden kurz als Druckblättchen bezeichnet werden. Diese Druckblättchen sind zwischen dem Objektträger und dem Deckgläschen luftdicht eingeschlossen. Das Deckgläschen trägt ein Stück schwarzes Papier, mit einer Öffnung versehen, so daß in das Auge des Beobachters nur das Licht gelangt, welches die Substanz durchdringt. Wenn wir jetzt das so vorbereitete Präparat betrachten, während es von unten mittels eines Kondensors stark mit weißem Licht beleuchtet wird, sehen wir eine wunderschöne, reine, gesättigte Farbe, welche sogar für das geübteste Auge täuschend ähnlich der daneben stehenden und mit dem Salz desselben Metalls gefärbten Bunsenflamme ist.

Dann wurden gleichzeitig mit einem Spektroskop mit gerader Durchsicht zwei Spektren, eins unter dem anderen, beobachtet: das eine ist das Spektrum des Metalls in der Bunsenflamme, das andere dasjenige des Druckblättchens im durchgehenden Licht. Dieser spektroskopische Vergleich stimmt vollkommen mit dem Eindruck des bloßen Auges überein: die beiden Spektren haben eine weitgehende Ähnlichkeit (siehe die Figur). Ein Unterschied liegt darin, daß die Linien des Flammenspektrums sich bei dem Druckblättchenspektrum zu Bändern verbreitern; diese einzelnen

Bänder vereinigen sich zu breiten mehrfarbigen Bändern, wenn die Linien nahe genug aneinanderliegen. Es ist aber zu betonen, daß die etwas verwaschenen Grenzen dieser Bänder verhältnismäßig gut mit den äußersten Linien der entsprechenden Linienkomplexe übereinstimmen. Wenn die Linien des Flammenspektrums ausreichend entfernt sind, wie es z. B. bei Strontium der Fall ist, sehen wir in dem Druckblättchenspektrum abgesonderte Bänder, welche durch einen dunklen Absorptionsbereich voneinander getrennt sind. Das Maximum des blauen Bandes des Strontiumpräparats scheint etwas nach den längeren Wellen verschoben zu sein,

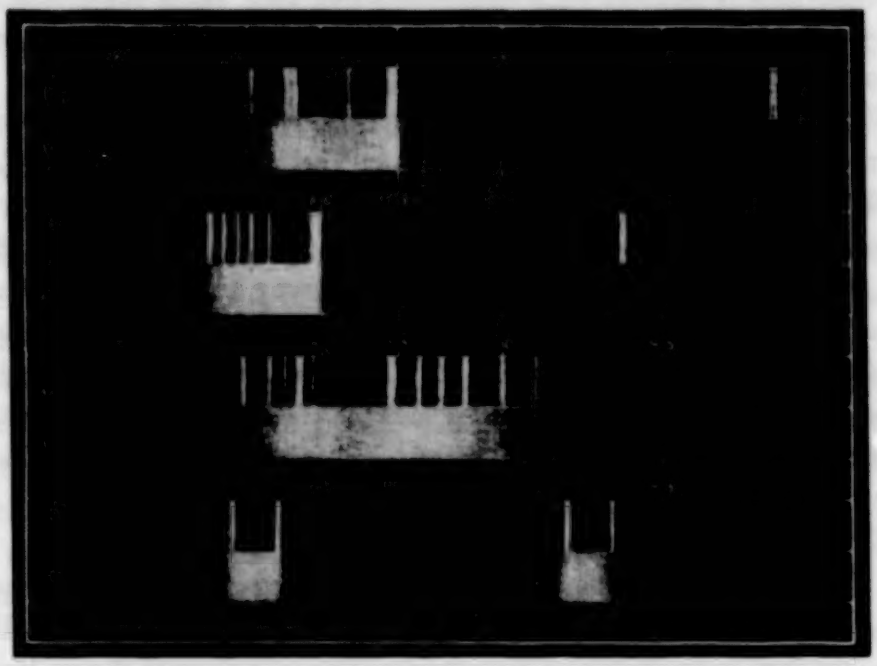


Fig. 1.

was übrigens visual schwer festzustellen ist. Auch im Spektrum des Ca-Druckblättchens gelang es mir nicht, das der violetten Linie entsprechende Band zu beobachten, es ist aber zu erwarten, daß es photographisch nachweisbar ist.

Lenard schreibt die Druckfarben den bei Druckzerstörung entstehenden freien, gesonderten Erdalkalimetallatomen zu. Die in dieser Arbeit festgestellte Ähnlichkeit der Spektren unterstützt diese Ansicht, und außerdem läßt sie die Ähnlichkeit (in gewissem Sinne) des Zustandes, in welchem sich die in der ganzen Masse des Sulfids eingebetteten Metallatome befinden, mit dem Zustande, welchen sie in der Bunsenflamme haben, vermuten. Das Verbreitern der Linien zu Bändern könnte auf Grund des Bohrschen Atommodells erklärt werden. In der Bunsenflamme

haben die einzelnen Atome einen hohen Freiheitsgrad, was den Elektronen erlaubt, die ihnen eigentümlichen Bewegungen ohne Störung auszuführen; dagegen müssen die Bewegungen der Elektronen der Erdalkalimetallatome, die in einem festen Körper eingebettet sind, stark durch zahlreiche benachbarte Atome beeinflußt werden, was das Aussenden des monochromatischen Lichtes hindert. Die Analogie, welche Lenard zwischen den druckgefärbten Sulfiden und den z. B. unter der Einwirkung der Radiumstrahlen gefärbten Alkalihaloiden sieht, scheint mir nicht weitgehend zu sein; denn die Druckblättchen zeigen dieselben Farben wie die entsprechend gefärbten Bunsenflammen, und die Farbe des blaugefärbten Kochsalzes ist im Gegenteil eher eine Komplementärfarbe der gelben Natriumflamme.

Es ist zu hoffen, daß die hier gegebene Definition der Farben der druckzerstörten Erdalkalisulfide etwas zur Vertiefung unserer Kenntnisse des Phosphorbaues beitragen und vielleicht auch bei der Lösung der allgemeinen Aufgabe der Körperfarben von Nutzen sein wird. Heute schon gibt sie die Möglichkeit, eine Voraussetzung zu machen. Nämlich: Da Radium ein typisches Erdalkalimetall ist, kann man es für sehr wahrscheinlich halten, daß ein richtig vorbereitetes Radiumsulfidpräparat sich beim Zerdrücken karminrot färben und daß ein Spektrum des Ra-Druckblättchens aus einem roten und einem blauen Band zusammengesetzt sein wird.

Zum Schlusse sei es mir noch erlaubt, die Ergebnisse einiger Versuche, die im Zusammenhang mit den oben angegebenen Forschungen stehen, wiederzugeben. Man konnte erwarten, daß nicht nur die Erdalkalisulfide, sondern auch andere phosphoreszenzfähige Präparate dieser Metalle eine gleiche Druckfarbe wie die Sulfide zeigen werden. Um das experimentell zu bestätigen, waren die Druckblättchen von folgenden Körpern vorbereitet: CaO, $CaSO_4$, $CaWO_4$, $SrCO_3$, $SrSO_4$, SrF_2. Doch war hier keine Druckfärbung zu bemerken. Das könnte durch einen nur quantitativen Unterschied erklärt werden; denn auch die Phosphoreszenzfähigkeit (besonders die Lichtsumme) dieser Präparate ist gegenüber der der Sulfide sehr klein, und eine vielleicht vorhandene sehr schwache Färbung ist unter diesen Versuchsbedingungen vielleicht überhaupt nicht zu bemerken. Die vorläufigen Versuche mit den durch Reduktion der Sulfate erhaltenen Li_2S und Na_2S führten auch zu negativen Resultaten.

Endlich interessierte ich mich für den Druckeinfluß auf ganz reine 100proz. Erdalkalisulfide. Diese waren durch Reduktion mit Wasserstoff aus reinsten, besonders vorbereiteten Sulfaten im Platintiegel beim Hellrot-

glühen erhalten worden. Die Reaktion wurde mit der Wage kontrolliert und verlief quantitativ besonders gut mit $SrSO_4$. Es ergab sich im Gegenteil zu dem, was man erwarten konnte, daß die so erhaltenen schmelzmittelfreien Sulfide sich ganz gut und sogar intensiver und leichter als die harten Sulfide färben. Es scheint mir, daß diese Tatsache nicht ganz im Einklang mit den Lenardschen Ansichten über die Entstehungsbedingungen der Zentrenmoleküle steht. Auch kann man nicht gänzlich mit der Behauptung, daß die im Dunkeln druckzerstörten Sulfide ganz farblos bleiben, einverstanden sein; soweit es sich um die zerriebenen Sulfide handelt, sieht man keine Färbung, aber beim Schlagen oder beim starken Pressen kommt sofort eine blasse Grundfarbe mit deutlich gelbem Ton zum Vorschein. Beim Beleuchten mit weißem Licht verschwindet dieser Ton allmählich, während gleichzeitig die Grundfarbe ihre maximale Intensität erlangt.

Es ist noch eine ziemlich interessante Erscheinung zu erwähnen, welche während des Bereitens der Druckblättchen aus ganz reinen Sulfiden bemerkt wurde. Die Druckblättchen, welche aus harten Sulfiden erhalten worden waren, erschienen nämlich unter dem Mikroskop als halbdurchsichtige, marmorähnliche Massen und waren um so durchsichtiger, je größer der angewandte Druck war. Mit ganz reinen Sulfiden war es möglich, bei Anwendung des höchsten Druckes fast ganz durchsichtige Druckblättchen zu bekommen; sie waren bei einer Dicke von 0,15 mm fast ganz farblos. Um mit voller Sicherheit die Frage zu beantworten, ob man es hier mit einer neuen Erscheinung, einer Entfärbung durch sehr hohe Drucke zu tun habe, sollte man eine ganze Reihe von Versuchen bei verschiedenen, scharf kontrollierbaren Drucken, welche zwischen weiten Grenzen schwanken, anstellen. Diese scheinbare Entfärbung kann aber auf einem anderen Wege ganz einfach erklärt werden. Denn wie der Versuch zeigt, färbt ein aus einem farbigen Körper, z. B. $CuSO_4$, ausgeschliffenes Blättchen das durchgehende, ursprünglich weiße Licht bedeutend weniger als ein Druckblättchen von derselben Dicke und aus derselben Substanz, da im letzten Falle das Licht infolge der vielfachen Brechung und Reflexion in den Körnchen des gepreßten Pulvers einen viel längeren Weg zurückzulegen hat. Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, können die winzigen Mengen der Versuchssubstanz bei der Druckblättchenmethode diese auch im allgemeinen beim Untersuchen der Farben der festen Körper nützlich machen.

Warschau, Polytechnikum, Anorganisch-chemisches Laboratorium.

Ergänzung zur Arbeit „Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. II[1])".

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

(Eingegangen am 26. Juli 1926.)

Es wird hier ein Zusammenhang zwischen einigen Konstanten der Formeln, welche in der erwähnten Arbeit abgeleitet worden sind, und der Teilchengröße der streuenden und absorbierenden Elemente festgestellt.

In der Arbeit „Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. II" sind Formeln gegeben, welche die Intensität des durch einen trüben Körper gegangenen Lichtes als Funktion der Schichtdicke bzw. der Konzentration der dispersen Phase bestimmen. Von diesen Formeln ausgehend, kann man die Wirkung der genannten Variablen auf die Helligkeit einer leuchtenden Schicht[2]), die Polarisation[3]) und die Depolarisation[4]) des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien feststellen.

Eine besondere Bedeutung haben dabei die Konstanten S bzw. S_1, welche in allen Formeln wiederkehren. Bezeichnet man durch σ das Verhältnis des Querschnitts der Elemente eines trüben Körpers zum Querschnitt der Lücken zwischen diesen Elementen in einer unendlich dünnen Schicht, so ist

$$\sigma = S \cdot dL,$$

wo dL die Dicke einer Elementarschicht darstellt.

Nehmen wir an, daß alle Elemente gleich groß und kugelförmig sind. Es sei V' das Volumen aller Elemente in der Elementarschicht, dann haben wir

$$V' = \frac{4}{3}\pi\varrho^3 \cdot n,$$

wo ϱ den Halbmesser der Elemente und n ihre Zahl bedeutet. Daraus erhält man

$$n = \frac{3}{4} \cdot \frac{V'}{\pi\varrho^3}.$$

Der gesamte Querschnitt der Elemente Q' kann dann aus folgenden Ausdrücken erhalten werden:

$$Q' = n \cdot \pi r^2,$$

$$Q' = \frac{3}{4}\frac{V'}{\varrho}.$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925.
[2]) Ebenda **34**, 496, 1925.
[3]) Ebenda **36**, 548, 1926.
[4]) Ebenda **32**, 713, 1925.

Ist V_0 das Volumen der Elementarschicht, so erhalten wir

$$\sigma = \frac{Q \cdot dL}{V_0},$$

wonach

$$S = \frac{Q'}{V_0}$$

oder

$$S = \frac{3}{4} \cdot \frac{V'}{V_0 \varrho}.$$

Bezeichnet man $\frac{V'}{V_0} = C$, wo C „Volumenkonzentration" genannt werden kann, so erhält man

$$S = \frac{3}{4} \frac{C}{\varrho}. \tag{1}$$

Da zwischen der Konzentration und der Schichtdicke eine gewisse Analogie herrscht, so kann auch geschrieben werden:

$$S_1 = \frac{3}{4} \frac{L}{\varrho}, \tag{2}$$

wo

$$S_1 = \frac{\sigma}{dC}$$

ist.

In Fällen, wenn S bzw. S_1, C bzw. L bekannt sind, kann leicht nach den erhaltenen Formeln die Teilchengröße gefunden werden. Um ein Beispiel zu geben, wenden wir uns zu der Milch, für welche die Konstanten S und S_1 aus Absorptions-[1]) sowie aus Polarisationsmessungen[2]) bekannt sind.

Außerdem wurden Messungen der Helligkeit H einer senkrecht zur Beobachtungsrichtung beleuchteten Milchschicht angestellt.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines König-Martensschen Spektrophotometers ausgeführt. Dabei wurde das gestreute Licht in denjenigen Spalt des Spektrophotometers eingeleitet, für welchen die Polarisationsebene mit der Polarisationsebene des gestreuten Lichtes zusammenfiel. Dadurch wurde die Wirkung der möglichen Polarisation des gestreuten Lichtes auf die Beobachtungsergebnisse ausgeschlossen. Alle Messungen sind für die Wellenlänge des Lichtes von 550 mμ ausgeführt. H ist in willkürlichen Einheiten gegeben. Entsprechende Zahlen liefert die Tabelle 1. C ist hier als „Volumenkonzentration"

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925.
[2]) Ebenda **36**, 548, 1926.

Tabelle 1.

L [1]) =	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
H beob. . .	—	—	2,29	3,03	3,30	3,53
H ber. . . .	—	—	2,33	2,90	3,26	3,50
Differenz . .	—	—	− 0,04	+ 0,13	+ 0,04	+ 0,03
H beob. . .	—	—	1,48	2,11	2,45	2,71
H ber. . . .	—	—	1,61	2,10	2,42	2,65
Differenz . .	—	—	− 0,13	+ 0,01	+ 0,03	+ 2,06
H beob. . .	—	0,68	1,30	1,79	2,11	2,34
H ber. . . .	—	0,77	1,35	1,76	2,00	2,29
Differenz . .	—	− 0,09	− 0,05	+ 0,03	+ 0,11	+ 0,05
H beob. . .	0,22	0,38	0,70	1,02	1,19	1,46
H ber. . . .	0,22	0,38	0,70	0,99	1,23	1,43
Differenz . .	0,00	0,00	0,00	+ 0,03	− 0,04	+ 0,03

gegeben. Die berechneten Werte von H sind aus folgender Formel erhalten [2]):

$$H = H_0(1 - e^{-SL}),$$

wo H_0 eine Konstante bedeutet. Analog könnte man schreiben:

$$H = H_0'(1 - e^{-S_1 C}).$$

Die Konstanten, welche man beim Vergleich mit den vorgeführten Beobachtungsergebnissen erhalten würde, gibt die folgende Tabelle 2.

Tabelle 2.

L =	1 cm	2 cm
H_0'	3,05	3,65
S_1	6800	11000

Wie schon erwähnt, kann man S und S_1 auch aus anderen zitierten Arbeiten entnehmen, doch muß dabei die Konzentration, welche stets in willkürlichen Einheiten gegeben wurde, in absolute Werte umgerechnet werden. Nimmt man an, daß Milch normal 4 Proz. Fett enthält, so findet man für den Übergangsfaktor die Zahl 0,12, wie es eine besonders ausgeführte Messung ergab. Mit dieser Zahl muß die Konzentration multipliziert und S_1 entsprechend dividiert werden.

Folgende Tabellen 3, 4, 5, 6 und 7 geben die Werte von ϱ, welche nach den Formeln (1) bzw. (2) berechnet sind für die verschiedenen untersuchten Fälle.

[1]) In Zentimetern gemessen.
[2]) ZS. f. Phys. **34**, 496. 1925.

3,00	3,50	4,00	4,50	H_0	S	C
3,70	3,74	3,76	—			
3,65	3,74	3,80	—	3,90	0,90	0,002
+ 0,05	0,00	— 0,04	—			
2,91	2,94	2,99	—			
2,82	2,92	3,00	—	3,20	0,70	0,001
+ 0,09	+ 0,02	— 0,01	—			
2,51	2,55	2,70	2,70			
2,47	2,60	2,69	2,75	2,95	0,60	0,000 85
+ 0,04	— 0.05	+ 0,01	— 0,05			
1,68	1,77	1,85	1,97			
1,62	1,77	1,89	2,00	2,70	0,30	0,000 4
+ 0,06	0,00	— 0,04	— 0,03			

Tabelle 3.
Werte von ϱ nach Helligkeitsbeobachtungen (S und C aus Tabelle 1)

$C =$	0,002	0,001	0,000 85	0,0005
S	0,9	0,7	0,6	0,3
ϱ	1,7 μ	1,1 μ	1,1 μ	1,0 μ

Mittel: $\varrho = 1{,}2\ \mu$.

Tabelle 4.
Werte von ϱ nach Helligkeitsbeobachtungen (S_1 und L aus Tabelle 2).

$L =$	1 cm	2 cm
S_1	6800	11 000
ϱ	1,1 μ	1,4 μ

Mittel: $\varrho = 1{,}3\ \mu$.

Tabelle 5. Werte von ϱ nach Absorptionsbeobachtungen.

$C =$	0,006	0,003	0,002	0,0012	0,0006
S	4,0	1,72	1,28	0,73	0,345
ϱ	1,1 μ	1,3 μ	1,2 μ	1,2 μ	1,3 μ

Mittel: $\varrho = 1{,}2\ \mu$.

Tabelle 6. Werte von ϱ aus Absorptionsbeobachtungen.

$L =$	0,28 mm	1,7 mm	3,14 mm	4,6 mm	5,8 mm	8,0 mm
S_1	(390)	1120	2000	2690	3130	4330
ϱ	(0,5 μ)	1,1 μ	1,2 μ	1,3 μ	1,4 μ	1,4 μ

Mittel: $\varrho = 1{,}2\ \mu$.

Das Mittel aus allen Messungen ist $\varrho = 1{,}2\,\mu$.
Wie die mikroskopische Messung zeigt, ist

$$0{,}9\,\mu > \varrho > 2{,}5\,\mu,$$

was in Übereinstimmung mit den berechneten Werten steht. Größere Schwankungen von ϱ von Fall zu Fall können erstens dadurch erklärt werden, daß auch in Wirklichkeit ϱ nicht besonders konstant ist, auch zweitens dadurch, daß in einigen Fällen, so z. B. in Tabelle 6 bei $L = 0{,}28$ sich zu wenig beobachtete Punkte auf dem entsprechenden Teil der Kurve befanden. Jedenfalls spricht die Übereinstimmung der Mittelwerte von ϱ für alle Fälle untereinander für die Richtigkeit unserer Betrachtungen.

Tabelle 7.
Werte von ϱ aus Polarisationsbeobachtungen.

$C=$	0,0006	0,00015
S	0,4	0,12
ϱ	1,1 μ	0,9 μ

Mittel: $\varrho = 1{,}0\,\mu$.

Alles Gesagte ist gültig nur im Falle kugelförmiger Teilchen. In anderen Fällen sind die Verhältnisse komplizierter. Dabei wird stets S bzw. S_1 größer sein, als die Formeln (1) bzw. (2) geben. Eine einfache Betrachtung zeigt z. B., daß, wenn die Teilchen eine Plattenform von unendlich kleiner Dicke haben, S stets unendlich groß sein wird.

Moskau, Mai 1926.

Experimentelle Beiträge zur Frage des optischen Nachweises der Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld [1]).

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Mai 1926.)

Die Veröffentlichung bringt das negative Ergebnis einer Reihe direkter Versuche zum optischen Nachweis der Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld. 1. Die Untersuchung der Gesamtpolarisation der im Magnetfelde aufgespaltenen *D*-Linien liefert keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines Richtungseffektes. 2. Im Na-Dampf von 0,1 mm Druck existiert im transversalen Felde von 2500 Gauß keine Doppelbrechung außer der normalen im Gebiete anomaler Dispersion, die eine Differenz der Brechungsexponenten $(n_{\parallel} - n_{\perp})$ von etwa 3 Proz. der Refraktion überschreitet. 3. In Wasserstoff, Kohlensäure und Luft von 1 mm Druck und Zimmertemperatur hätte eine Differenz der Brechungsexponenten von 0,03 Proz. der Refraktion im Transversalfeld von 15000 Gauß nachgewiesen werden können.

Eine der interessantesten Folgerungen und Arbeitshypothesen der Quantentheorie atomarer Vorgänge ist zweifellos die Richtungseinstellung der Atome im magnetischen und elektrischen Felde. Die darauf gegründete Vorstellung hat sich in den Theorien des anomalen Zeemaneffekts, der natürlichen Multipletts, des Einstein-de-Haaseffekts sowie in der Theorie des Paramagnetismus von Gasen und Ionen aufs beste bewährt, und der Atomstrahlversuch erbrachte schließlich den direkten Nachweis einer Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld, soweit diese im Grundzustand ein magnetisches Moment besitzen. An einer Stelle scheint die Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung noch nicht sichergestellt: bei der Frage der Polarisation einer im äußeren Felde aufgespaltenen Spektrallinie und der im Zusammenhang damit zu erwartenden Doppelbrechung von Gasen und Dämpfen im transversalen Magnetfeld. Einschränkend muß dazu bemerkt werden, daß diese Unsicherheit durch Anwendung der klassischen Dispersionstheorie im Sinne der ursprünglichen Formulierung des Korrespondenzprinzips auf die quantenhaft eingestellten Elektronenbahnen entsteht, so daß eine etwaige Diskrepanz mit Sicherheit nur gegen die Art der Verknüpfung spricht, im übrigen weder gegen die Richtungsquantelung noch gegen die Dispersionstheorie. Heisenberg [2]) verschärfte jüngst das Korrespondenz-

[1]) Nach einem Vortrag auf der Tagung des Gauvereins Württemberg der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Tübingen am 12. Dezember 1925.

[2]) Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

prinzip im Sinne der zu erwartenden Verhältnisse bei nicht richtungsgequantelten Atomen im Magnetfeld, und es dürfte daher angemessen sein, über Versuche zu berichten, die zur Prüfung dieser Fragen angestellt worden sind. Die eigenen Versuche des Verfasser sind bereits vor reichlich drei Jahren auf Veranlassung der Herren Professoren Gerlach und Stern ausgeführt worden und bilden einen Teil seiner Dissertation [1]). Trotz ihres für den optischen Nachweis der Richtungsquantelung negativen Ergebnisses sei es gestattet, darauf zurückzukommen, da sie unter definierten reproduzierbaren physikalischen Bedingungen angestellt wurden und einen Anhaltspunkt geben, in welchem Umfang und mit welcher Sicherheit sich die Verschärfung des Korrespondenzprinzips in dieser Richtung auf direkte experimentelle Erfahrung stützen kann [2]).

Die Einwirkung eines Magnetfeldes auf axialsymmetrische Elektronensysteme mit einem positiven Kern läßt sich nach dem Larmorschen Satz so beschreiben, daß zur Rotation der Elektronen um die Atomachse eine Präzessionsbewegung dieser Achse um die Feldrichtung hinzukommt. Klassische Theorie und Quantentheorie unterscheiden sich nun dadurch, daß nach der ersteren die Bahnebenen der Elektronen jede beliebige Lage im Raume einnehmen können, während letztere diskrete Lagen vorschreibt, die durch innere und magnetische Quantenzahl festgelegt sind. Die Anwendung des Fouriertheorems auf die Elektronenbewegung und die daraus nach der klassischen Elektronentheorie berechnete Ausstrahlung der Atome lehrt, daß bei beliebiger Lage der Atomachsen die Amplituden des parallel und senkrecht zum Felde polarisierten Lichtes einander gleich sind, während die durch die Quantenbedingungen bevorzugten Bahnebenen senkrecht zum Felde einen Überschuß des senkrecht zum Felde polarisierten Anteils erwarten lassen ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$). Das gilt sowohl für die Ausgangsbahn als auch für die Endbahn, deren

---

[1]) W. Schütz, Diss. Frankfurt 1923 (ungedruckt).

[2]) Anm. b. d. Korrektur. Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielt der Verfasser Kenntnis von einer Veröffentlichung R. Fräsers, Phil. Mag. 1, 885, 1926, die über den gleichen negativen Erfolg bei ähnlichen Versuchen im longitudinalen Felde berichtet. Die hier benutzte Methode des Braceschen Kompensators übertrifft jedoch an Empfindlichkeit im Nachweis einer magnetischen Änderung des Brechungsexponenten von CO_2, H_2 und Luft bei weitem das von Fräser benutzte Jamin-Interferometer. Bei Na erreicht Fräser durch hohe Dampfdichten bis zu 2,5 mm eine höhere prozentuale Empfindlichkeit, dies jedoch auf Kosten der Störungsfreiheit der sich einstellenden Atome. Nicht nur die von Fräser vermutete Molekülbildung Na_2, sondern vor allem die erhöhte Wechselwirkung artgleicher Atome macht das Ergebnis dieser Versuche zweifelhaft, da man mit wirksamen Stoßzeiten von 10^{-10} sec rechnen muß.

Energiedifferenz nach der Bohrschen Frequenzbeziehung die in Betracht gezogene Spektrallinie bestimmt. Wie Kramers[1]) bemerkt, besteht keine Möglichkeit einer Mittelwertsbildung über die Ausstrahlung der quantentheoretisch möglichen Ausgangs- und Endbahnen bei Wasserstoff, die zu einer Übereinstimmung mit der klassischen Erwartung führt, und für wasserstoffähnliche Atome wird man dasselbe erwarten dürfen.

Dies ist die eine Folgerung aus der Richtungseinstellung der Atome im äußeren Felde; die andere stützt sich auf die klassisch sofort einzusehende verschieden große Polarisierbarkeit der eingestellten Elektronenbahnen im Felde der parallel oder senkrecht zum äußeren Felde polarisierten einfallenden Welle. Auch hier wirkt sich diese verschiedene Polarisierbarkeit darin aus, daß die Quantenbedingung Bahnebenen senkrecht zum Felde bevorzugt. Die Polarisierbarkeit (γ) gibt in bekannter Weise den Brechungsexponenten [$n - 1 = 4\pi\gamma$] und insofern jene parallel und senkrecht zum Felde verschieden ist, muß es auch dieser sein; demzufolge ist eine eigentümliche Doppelbrechung des Lichtes zu erwarten, das ein dispergierendes Medium im Magnetfeld transversal durchsetzt. Diese Doppelbrechung sollte im ganzen Spektrum unabhängig von der Wellenlänge und unabhängig von der Feldstärke vorhanden sein, soweit nicht Störungen durch Zusammenstöße der Einstellung im Magnetfeld entgegenwirken. Nimmt man an, daß das Bohrsche Wasserstoffmolekülmodell im Magnetfeld eingestellt ist, derart, daß die Bahnebene der beiden Elektronen senkrecht zum Felde steht, so erhält man im Anschluß an Debyes[2]) Rechnungen für Wasserstoff unter Atmosphärendruck eine Differenz der Berechnungsexponenten $n_\perp - n_\parallel = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$, also eine recht beträchtliche Doppelbrechung, die etwa 1 Prom. der des Quarzes entspricht. Die Refraktion ($n - 1$) für H_2 von Atmosphärendruck im Sichtbaren beträgt etwa $1{,}3 \cdot 10^{-4}$, die Differenz $n_\perp - n_\parallel$ ist somit rund 1 Proz. dieses Wertes. Dies gibt natürlich nur die ungefähre Größenordnung, ermutigte allerdings, einen solchen Effekt zu suchen.

Daß man die Abschätzung auf das inzwischen als unmöglich erwiesene Wasserstoffmodell stützt, wo zudem die Voraussetzungen des Larmorschen Satzes nicht vollständig erfüllt sind, mag damit entschuldigt werden, daß nur mit diesem Modell eine mit der Erfahrung überraschend gut übereinstimmende direkte Anwendung klassischer Elektronentheorie auf die Dispersion gequantelter Elektronensysteme gemacht

[1]) Kramers, Diss. Kopenhagen 1919.
[2]) P. Debye, Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wiss. 1915, S. 1.

werden konnte[1]). O. Stern[2]) hat als erster in einer Publikation auf diese Verhältnisse hingewiesen mit dem Bemerken, daß die bisherige experimentelle Erfahrung keinen derartigen optischen Effekt kennt.

A. Die Gesamtpolarisation einer im äußeren Magnetfeld aufgespaltenen Spektrallinie.

Systematische Untersuchungen dieses Gegenstandes liegen bislang nur spärlich vor; eine im hiesigen Institut im Gange befindliche Arbeit sucht diese Lücke auszufüllen. Die sehr wichtigen Utrechter Intensitätsmessungen an Zeemankomponenten lassen allerdings indirekt aus der Übereinstimmung der Messungen mit den Intensitätsregeln nach Ornstein-Burgers-Dorgelo schließen, daß die Gesamtpolarisation gleich Null ist, da diese Regeln sich auf eben dieser Voraussetzung aufbauen. Trotzdem dürfte es wichtig sein, unter variierten physikalischen Bedingungen (Emission und Absorption) die Gesamtpolarisation zu prüfen, da der Augenschein ihre Abhängigkeit von äußeren Bedingungen lehrt. Soweit ältere Angaben über die Intensität der Komponenten vorliegen, die man etwa zur Bestimmung der Gesamtpolarisation heranziehen könnte, beruhen diese wohl allgemein nur auf Schätzungen unter Einfluß der klassisch selbstverständlichen Voraussetzung, daß die Intensitätssumme der σ-Komponenten gleich ist der der π-Komponenten. Die durch die Atomtheorie gegebene Fragestellung hat naturgemäß das Interesse von neuem auf eine Beobachtung von Egoroff und Georgiewsk gerichtet, nach der die Emission einer Natriumflamme in einem Magnetfeld polarisiert ist, und zwar gerade in dem Sinne, wie ihn die Richtungseinstellung der Atome erwarten läßt: $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$. H. A. Lorentz und W. Voigt haben sich durch Experiment und Theorie sehr um die Aufklärung dieser Erscheinung bemüht[3]). Aus ihren Untersuchungen, die sich auch auf andere Emissionslinien erstrecken [Wiechern[4])], dürfte das eine sicher hervorgehen, daß am Zustandekommen der Polarisation sekundäre Ursachen beteiligt sind, deren Einfluß die Beobachtung des Zeemaneffekts überhaupt kaum vollkommen entzogen werden kann (Selbstabsorption, inhomogenes Feld, Anregungsbedingungen, verschiedene Intensität der Komponenten). Nachdem die Untersuchung der Natriumflamme keine neuen Gesichtspunkte

---

[1]) P. Debye, l. c. A. Sommerfeld, Elster- und Geitel-Festschrift 1918.
[2]) O. Stern, ZS. f. Phys. 7, 249, 1922.
[3]) Man vgl. die Zusammenfassung in Graetz' Handb. d. Elektr. u. d. Magn., Bd. IV, Artikel W. Voigt, Magnetooptik.
[4]) Wiechern, Diss. Göttingen 191?

ergeben hatte [1]), suchte der Verfasser durch Untersuchung der Erscheinung in Absorption ihrem Wesen näherzukommen, ohne daß es gelungen wäre, über den Einfluß sekundärer Ursachen hinwegzukommen, die sich in diesem Falle aber besonders deutlich als solche zu erkennen gaben. Diese Versuche sollen daher an dieser Stelle kurz erwähnt werden. Ihre Theorie ist außerordentlich einfach. Die Komponenten einer Zeemanaufspaltung absorbieren aus einem Strahlenbündel die ihrer Frequenz und ihrer Polarisation entsprechende Strahlung. Absorbieren π- und σ-Komponenten in verschiedener Stärke, so wird auch das durchgelassene Licht in eben diesem verschiedenen Maße komplementär senkrecht und parallel zum Felde polarisierte Bestandteile enthalten; die Analyse des durchgelassenen Lichtes kann also Aufschluß geben über die Gesamtpolarisation der aufgespaltenen Spektrallinie. Eine große Empfindlichkeit durfte man nicht erwarten, dafür war man aber unabhängig von Emissionsbedingungen beim Zeemaneffekt [2]).

Versuchsanordnung: Zwischen den mit dicken Eisenplatten armierten Polen eines Ruhmkorffmagnets befand sich in einem geeigneten elektrischen Ofen ein Absorptionsgefäß von etwa 60 mm Länge mit Na-Dampf. Ein nahezu paralleles Strahlenbündel durchsetzte dieses Absorptionsgefäß und wurde ohne spektrale Zerlegung mit Hilfe eines Babinetdoppelkeils analysiert. Schwierigkeiten bot die Lichtquelle, die ohne

[1]) Unter Hinweis auf eine Bemerkung von H. Hönl, Ann. d. Phys. **79**, 287, 1926, möchte ich bemerken, daß auch die Verwendung von in Richtung der Kraftlinien schmalen Flammen noch einen Überschuß an σ-Licht ergab.

[2]) Man muß sich natürlich darüber klar sein, daß außer der Veränderung, die das durchgehende Licht durch Absorption (Dichroismus) erfährt, eine Doppelbrechung erfolgt, wie sie in unmittelbarer Nähe von Absorptionslinien bekannt ist. Verwendet man jedoch zur Analyse des Lichtes eine Vorrichtung, die das Vorhandensein von Doppelbrechung durch Streifenverschiebung anzeigt, so kommt in unserem Falle die Doppelbrechung nicht zur Beobachtung, da diese auf engem Spektralbereich ihren Betrag von 0 bis π variiert, somit bei nicht spektraler Zerlegung eine Streifenverschiebung nicht resultieren kann. Treten dennoch Streifen auf, so muß linear polarisiertes Licht vorhanden sein. Wir sehen in den von uns beobachteten Streifen einen Beweis für den Dichroismus des magnetischen Na-Dampfes. Der Beweis ist allerdings indirekt insofern, als wir nur eine Differenz des Dichroismus sämtlicher Komponenten beobachten; ein direkter Beweis wäre auf gleicher Grundlage nicht schwer zu erbringen, wenn es eines solchen heute noch bedürfte. Für Hg-Linien haben Stark und Herwig den Dichroismus durch Beobachtung des Zeemaneffekts mit der Lummer-Gehrckeplatte festgestellt. Cotton hat einen solchen Dichroismus als Ursache des nach ihm benannten Effekts vermutet, seine Beobachtungsmethode (gekreuzte Nicols) ermöglichte jedoch keine Differenzierung. Trotz dieser Feststellung möchten wir mit Voigt annehmen, daß der Cottoneffekt bei Na im wesentlichen auf Doppelbrechung beruht.

Selbstabsorption einen so breiten Spektralbereich liefern mußte, daß auf diesem Untergrund eine Zeemanaufspaltung von einigen 1000 Gauß in Absorption entstehen konnte, andererseits durfte der Spektralbereich nicht so breit sein, damit die auf engem Spektralbereich beschränkte Absorption genügend zur Wirkung kommen konnte. Schließlich wurde mit einer mehr oder weniger stark gefärbten Bunsenflamme gearbeitet, über deren Selbstabsorption man sich leicht durch ein zweites Absorptionsgefäß zwischen Lichtquelle und dem ersten im Magnetfeld befindlichen Gefäß orientieren konnte.

Das Versuchsergebnis läßt sich folgendermaßen formulieren. Bei eingeschaltetem Magnetfeld ist das vom Absorptionsgefäß durchgelassene Licht der gefärbten Bunsenflamme polarisiert, und zwar $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$: man hat die zur Beobachtung von Egoroff und Georgiewsk komplementäre Erscheinung. Mit wachsendem Felde nimmt die Polarisation zunächst zu, erreicht dann ein Maximum, verschwindet in einem gewissen engen Feldbereich und springt schließlich um zu einer Polarisation $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ bei Feldstärken von 8000 bis 10000 Gauß. Ein Verständnis für dieses Versuchsergebnis gewinnt man leicht durch Berücksichtigung der Selbstabsorption der als Lichtquelle benutzten Na-Flamme. Im schwachen Felde ($\sim$ 1000 Gauß) kommen die äußeren σ-Komponenten auf dem Untergrund zur Absorption, und dementsprechend ist im durchgehenden Lichte ein Überschuß an parallel zum Felde polarisiertem Licht ($\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$) vorhanden. Mit wachsendem Felde kommen auch die inneren π-Komponenten zur Absorption, und die Polarisation des durchgehenden Lichtes verschwindet und ist schließlich senkrecht zum Felde polarisiert ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$), wenn die äußeren Komponenten über den gegebenen Untergrund hinauswandern. Die Aufspaltung der äußeren Komponenten bei 1000 Gauß beträgt $2{,}7 \cdot 10^{-2}$ Å.-E. ($^5/_3\, a$), für 8000 Gauß 0,22 Å.-E., eine solche Halbbreite der *D*-Linien einer leuchtenden Na-Flamme liegt aber durchaus im Bereich der Möglichkeit. Im Sinne dieser Deutung liegt die Wirkung des zwischengeschalteten zweiten Absorptionsgefäßes. Erst von einer gewissen Dampfdichte an macht sich sein Einfluß geltend und dann je nach der Feldstärke und Dampfdichte des magnetisierten Na-Dampfes. Leider lassen aber auch diese Versuche keinen eindeutigen Schluß zu, wenn auch das Verschwinden der Polarisation in einem gewissen Feldbereich wahrscheinlich macht, daß bei der Absorption die Summen der Intensitäten der σ- und π-Komponenten gleich sind.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß die unmittelbare experimentelle Erfahrung der Annahme, daß die Gesamtpolarisation einer im

äußeren Felde aufgespaltenen Spektrallinie Null ist, nicht gerade entgegensteht, ohne allerdings eine sichere Stütze dafür zu sein.

B. Doppelbrechung infolge Richtungseinstellung der Atome im transversalen Magnetfeld.

Diese Doppelbrechung sollte, wie bereits vorher erwähnt, im ganzen Spektrum unabhängig von der Wellenlänge und der Feldstärke vorhanden sein, solange die Richtungseinstellung der Atome nicht durch äußere Einflüsse gestört ist. Von diesem letzteren Gesichtspunkt aus betrachtet waren die bis dahin vorliegenden Untersuchungen, bei denen ein solcher Effekt hätte in Erscheinung treten müssen, keineswegs einwandfrei. Ohne etwas Näheres über die Einstellzeit der Atome im äußeren Felde zu wissen [1]), wird man doch erwarten dürfen, daß es sich um eine endliche Zeit handelt, für die der Atomstrahlversuch eine obere Grenze von 10^{-5} sec gibt. Aus dem Verhalten der Resonanzstrahlung in schwachen Magnetfeldern [2]) wird man auf wesentlich kleinere Einstellzeiten schließen müssen, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der Dauer einer Larmorpräzession stehen. Felder von 1000 Gauß geben alsdann eine Einstellzeit von $7 \cdot 10^{-8}$ sec. Die zu erwartende Doppelbrechung mußte also in einem Gas oder Dampf geringer Dichte gesucht werden, wo den Atomen zwischen zwei thermischen Stößen Zeit zur Einstellung gegeben ist. Mit Rücksicht auf die theoretischen Voraussetzungen schien es ratsam, einatomige Gase zu untersuchen; mit Rücksicht auf die notwendige experimentelle Eignung fiel die Wahl auf Natrium. Nehmen wir das Ergebnis der Versuche vorweg, so zeigt sich, daß bei niedersten Dampfdrucken dem Na bis zu 0,1 mm in einer Schichtdicke von 10 cm und magnetischen Feldstärken bis zu 2500 Gauß keine Doppelbrechung außerhalb des Gebietes anomaler Dispersion nachgewiesen werden konnte, die einer Differenz der Brechungsexponenten im Betrage von $6 \cdot 10^{-9}$ oder höher entsprochen hätte. Da die Refraktion des Na-Dampfes bei 0,1 mm Druck für die Wellenlänge $\lambda = 5700$ Å.-E. etwa $(n - 1) = 2 \cdot 10^{-7}$ [3]) beträgt, ist die durch eine eventuelle Einstellung der Na-Atome im Magnetfeld bewirkte Verschiedenheit der Brechungsexponenten für parallel und senkrecht zur Feldrichtung polarisiertes Licht

[1]) A. Einstein und Ehrenfest, ZS. f. Phys. **11**, 31, 1922.

[2]) Vgl. Bericht W. Hanle, Ergebnisse d. exakten Naturwiss. **4**, 214, 1925.

[3]) Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912. Der angegebene Wert ist unsicher, da die Dispersionsmessungen Roschdestwenskys an nicht exakt definierten Na-Dampfschichten ausgeführt sind.

sicher kleiner als etwa 3 Proz. der Refraktion. Die Stoßzeit bei 0,1 mm Druck ist gaskinetisch gerechnet etwa 10^{-6} sec ($\varrho_{Na} = 2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm); unter Berücksichtigung der für die Einwirkung artgleicher Gasatome nachgewiesenen vergrößerten Wirkungsquerschnitte verkleinert sich diese Zeit um den Faktor 100 zu etwa 10^{-8} sec.

Anordnung des Versuchs.

Eine Lichtquelle L wurde mit Hilfe zweier Linsen W_1 und W_2 auf den Spalt eines Spektralapparates abgebildet. Im nahezu parallelen Strahlengang zwischen W_1 und W_2 standen zwei Nicols N_1 und N_2 sowie das Absorptionsgefäß mit Na-Dampf, außerdem sorgten Blenden für Beseitigung störender Reflexionen. Bei gekreuzten Nicols war natürlich

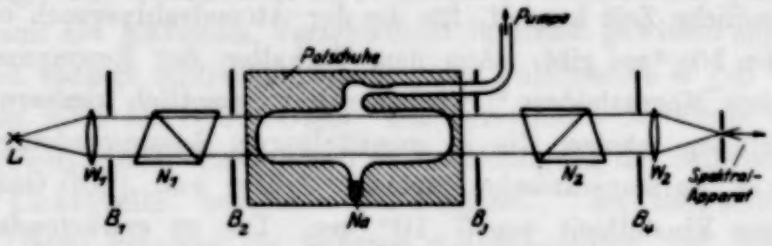


Fig. 1.

das Gesichtsfeld dunkel bzw. wegen Doppelbrechung in den aufgeblasenen Enden des Glasgefäßes teilweise schwach aufgehellt, das Auftreten der gesuchten Doppelbrechung im Na-Dampf bei eingeschaltetem Magnetfeld mußte sich in einer Verstärkung dieser Aufhellung bemerkbar machen, und zwar über das gesamte Spektrum hin.

Die Na-Absorptionsgefäße wurden aus Jenaer Glas in der aus der Figur ersichtlichen Form hergestellt und hatten eine Länge bis zu 10 cm, die Enden waren zur Durchsicht kugelig aufgeblasen, ohne daß es allerdings möglich gewesen wäre, jede Doppelbrechung in diesen Endflächen zu vermeiden; da die Spannungen im Glas nicht gleichmäßig sind, konnte nicht daran gedacht werden, die dadurch bedingte Doppelbrechung zu kompensieren, ein Umstand, der es leider nicht ermöglichte, höchstempfindliche Anordnungen zum Nachweis geringer Doppelbrechung in Anwendung zu bringen. Man mußte sich daher mit der Aufhellung des Gesichtsfeldes gekreuzter Nicols im Spektralapparat begnügen. Unter den vorliegenden optischen Bedingungen wäre es immerhin auf diese Weise möglich gewesen, Gangunterschiede von $10^{-3}\lambda$ nachzuweisen; diesem Gangunterschied entspricht bei einer Wellenlänge von 6000 Å.-E.

und einer Schichtlänge des dispergierenden Dampfes von 10 cm die oben angegebene Differenz der Brechungsexponenten von $6 . 10^{-9}$.

Die Reinigung und Entgasung des Na wurde mit größter Sorgfalt ausgeführt. Aus der Mitte größerer unter Petroleum aufbewahrter Stücke Na met. wurden kleinere Stückchen herausgeschnitten und diese weiter behandelt. In einem Ansatz des Absorptionsgefäßes wurden diese Stückchen geschmolzen und durch mehrmaliges sorgfältiges Überdestillieren im hohen Vakuum und bei Kühlung mit flüssiger Luft so lange entgast unter Steigerung der Temperatur bis nahe zum Weichwerden des Glases, bis das Überdestillieren sozusagen im Atomstrahl erfolgte, d. h. von einer erhitzten Stelle des Gefäßes verschwand der Niederschlag plötzlich, um sich sofort an einer gegenüberliegenden kühleren Stelle niederzuschlagen. Nachdem dieser Zustand erreicht war, wurde das Na durch eine letzte enge Abschmelzstelle in das Versuchsgefäß gebracht und die Glasteile, die zur Reinigung gedient hatten, wurden abgeschmolzen. Die Versuchsgefäße wurden zum Teil von der Pumpe abgeschmolzen, zum Teil blieben sie auch dauernd mit dem Pumpenaggregat in Verbindung.

Um jeden gewünschten Dampfdruck des Na herstellen zu können, wurden die Gefäße in einen kastenförmigen elektrischen Ofen eingesetzt; dem lästigen Beschlagen der Endflächen wurde durch Zusatzheizungen begegnet, die in Form kleiner Röllchen von den Enden des Gefäßes nach außen reichten. Sowohl der Ofen als auch die Heizröllchen waren bifilar gewickelt, um den Einfluß longitudinaler Felder von vornherein auszuschalten. Die Temperatur wurde mittels Thermoelements (Cu-Konstantan) an der Stelle des Bodenkörpers bestimmt; durch Abtasten mit einem zweiten Thermoelement überzeugte man sich, daß die Temperatur des Gefäßes an keiner Stelle die Temperatur des Bodenkörpers (300°) um 5° überschritt. Dieser Unterschied ist verhältnismäßig klein, wenn man bedenkt, daß die Isolierung mit Rücksicht auf den Polabstand auf ein Mindestmaß beschränkt werden mußte. Die Dampfdrucke wurden auf Grund der gemessenen Temperaturen aus der Dampfdruckformel von Ladenburg und Minkowski berechnet.

Das Magnetfeld lieferte ein Ruhmkorffmagnet, dessen Pole mit dicken Eisenplatten armiert waren. Diese Platten hatten folgende Dimensionen: 12 : 5 : 0,4 cm. Sie ermöglichten bei einem Polabstand von 38 mm und maximalen Feldern von 2500 Gauß eine Homogenität in der Längsrichtung von der Mitte nach den Enden auf 10 Proz. Der zur Verfügung stehende Spektrograph war ein solcher mittlerer Größe von Fuess, Berlin, und trennte die *D*-Linien um 0,11 mm.

Beobachtung: Die Beobachtungen im Spektralapparat bei Benutzung einer Bogenlampe als Lichtquelle ergaben sofort, daß die Aufhellung des Gesichtsfeldes gekreuzter Nicols beim Einschalten des Magnetfeldes nur in unmittelbarer spektraler Nachbarschaft der *D*-Linien eintrat. Es lag nahe, diese Aufhellung mit der von Voigt beschriebenen Begleiterscheinung des Zeemaneffekts in transversalen Feldern in Verbindung zu bringen, die eben gerade im Gebiet anomaler Dispersion in der Umgebung von Absorptionslinien auftritt. Direkte okulare Beobachtungen ohne Spektralapparat bei Verwendung von Quecksilberlampe oder Helium-Geißlerröhre als Lichtquellen ließen zunächst den

gesuchten Effekt vermuten; ein zwischen Lichtquelle und Absorptionsgefäß eingeschaltetes zweites Absorptionsgefäß mit Na-Dampf ließ jedoch die Aufhellung verschwinden und zeigte einwandfrei, daß der Effekt durch die schwache *D*-Linienemission dieser Lichtquellen vorgetäuscht war, die natürlich die Voigtsche Doppelbrechung erfuhr und das Gesichtsfeld aufhellte. Wir müssen somit schließen, daß außerhalb einer engen Umgebung der *D*-Linien von 0,5 Å.-E. die gesuchte Doppelbrechung sich dem Nachweis entzieht.

Bei dieser Art der Untersuchung war es in experimenteller Hinsicht sehr unbefriedigend, daß es sich nicht ermöglichen ließ, die hohe Empfindlichkeit geeigneter Halbschattenapparate zum Nachweis der gesuchten Doppelbrechung ausnutzen zu können. Nun zeigte sich der Einfluß der Richtungsquantelung im Paramagnetismus von Ionen unter solch unerwartet ungünstigen Verhältnissen, daß man daran denken konnte, auch beliebige Gase unter Drucken bis zu 1 Atm. zu untersuchen[1]). In erster Linie wurde Wasserstoff auf die berechnete Doppelbrechung hin untersucht, sodann Kohlensäure und als paramagnetisches Gas Luft, dessen paramagnetischer Bestandteil Sauerstoff ein großes magnetisches Moment besitzt.

Versuchsanordnung: Als Indikator für das Vorhandensein von Doppelbrechung dienten Bracesche Halbschattenkompensatoren[2]). Zunächst wurden solche aus Glimmer in der von Bergholm[3]) beschriebenen Weise hergestellt und Empfindlichkeiten von $1 . 10^{-5} \lambda$ und weniger erreicht; die dünnen Glimmerblättchen wurden nicht auf Glas aufgeklebt, sondern frei über runde Blenden ausgespannt und nur an den Rändern leicht mit Paraffin angeheftet. Später wurde auch ein selbstgebauter Bracekompensator nach Szivessy[4]) benutzt. Die Prüfung der erreichten Empfindlichkeit geschah am Cotton-Mouton-Effekt des Nitrobenzols und ergab, daß $4 . 10^{-5} \lambda$ Gangunterschied sicher erkannt werden konnten. Der Unterschied zwischen berechneter und gemessener Empfindlichkeit ergibt sich leicht, wenn man berücksichtigt, daß die Flüssigkeit nicht

---

[1]) Abweichungen von der Druckproportionalität der Suszeptibilität diamagnetischer Gase wurden ebenfalls auf einen Einfluß der Richtungsquantelung zurückgeführt. Den Relativmessungen H. Glasers, Ann. d. Phys. **75**, 459, 1924 und **78**, 641, 1925, gegenüber vergleiche man jedoch die nach einer modifizierten Steighöhenmethode ausgeführten Absolutmessungen E. Lehrers, ZS. f. Phys. **37**, 155, 1926 (vorl. Mittlg.), die keine Andeutung eines solchen Effekts erkennen lassen.

[2]) Brace, Phys. Rev. **18**, 70; **19**, 218, 1904.

[3]) Bergholm, Ann. d. Phys. **43**, 1, 1914.

[4]) Szivessy, ZS. f. Phys. **6**, 311, 1921.

vollkommen optisch homogen war und das Licht leicht streute. Bei einer Schichtlänge des untersuchten Gases von 10 cm bedeutet dies die Möglichkeit des Nachweises einer Differenz der Brechungsexponenten von $2{,}4 \cdot 10^{-10}$, oder unter Berücksichtigung der berechneten Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-11}$.

Als Lichtquelle wurde eine kleine Bogenlampe benutzt und deren Licht durch Wratten- und Wainwright-Filter monochromatisiert. Die Angabe über die Empfindlichkeit des Kompensators bezieht sich auf das vom Grünfilter η durchgelassene Licht (465 bis 525 mμ). Die Feldstärke konnte bei H_2, CO_2 und Luft bis 15000 Gauß gesteigert werden.

Die Versuchsergebnisse waren durchaus negativ in bezug auf die gesuchte Doppelbrechung.

Kohlensäure, Wasserstoff und Luft im Druckbereich von 10^{-3} bis 750 mm Druck bei Zimmertemperatur zeigen keine Doppelbrechung, die einen Unterschied der Brechungsexponenten $(n_\perp - n_\parallel)$ von $6 \cdot 10^{-11}$ für parallel und senkrecht zu den Kraftlinien polarisiertes Licht überschreitet. Dies entspricht einem prozentualen Unterschied gegenüber der Refraktion von etwa 0,03 Proz. bei 1 mm Druck des Gases.

Mit diesen Feststellungen erfährt die Frage nach dem optischen Nachweis der Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld ihre verneinende Beantwortung. Trotz magnetisch nachweisbarer Anisotropie verhalten sich die Atome optischen Untersuchungsmethoden gegenüber als isotrop.

Vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung der Herren Professoren Gerlach und Stern im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. im Jahre 1922 unter Anleitung von Herrn Professor Gerlach durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Geh. Rat Wachsmuth, danke ich für die Überlassung der Hilfsmittel seines Instituts, Herrn Prof. Gerlach für das hilfsbereite fördernde Interesse. Die Ausführung der Arbeit wurde unterstützt durch Mittel, die die Helmholtzgesellschaft Herrn Prof. Gerlach zur experimentellen Erforschung der Richtungsquantelung zur Verfügung gestellt hat.

Tübingen, den 25. Mai 1926.

Die Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts in schwachen Magnetfeldern und ihre Beeinflussung durch zugesetzte Gase.

Von **Wilh. Schütz** in Tübingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1926.)

1. Aus Beobachtungen der transversalen Doppelbrechung des Na-Dampfes in Abhängigkeit von der Orientierung des elektrischen Vektors des eingestrahlten Lichtes ergibt sich die Unzulänglichkeit der Anwendung bekannter Niveauschemata für die Dispersionserscheinung in der Art, wie sie zum Verständnis von Resonanzphänomenen mit Erfolg herangezogen werden können. — 2. Die starke Beeinflussung des Cottoneffekts im Na-Dampf durch zugesetzte Gase liefert die Grundlage für eine erste Methode, den Einfluß der Gase auf die Dämpfung von Spektrallinien bei niedrigen Drucken zu untersuchen; die Reihenfolge, in der sich die Gase He, N_2 und A anordnen, wird gegeben. —, 3. Die Untersuchung des Righieffekts lieferte den ersten experimentellen Nachweis von Zeemaneffekten in Feldern von weniger als 1 Gauß. Die auffallende Abhängigkeit des Effekts in schwachen Feldern von Dampfdichte und Gasdruck gab den ersten Anhaltspunkt für vergrößerte Wirkungsradien bei der Stoßdämpfung durch artgleiche Atome, vergrößert in bezug auf die aus der Einwirkung artfremder Atome ermittelten Radien. Der Einfluß der Dämpfung macht sich bei einer „optischen" Stoßzeit bemerkbar, die der Abklingungszeit des klassischen Oszillators entspricht. Die nach der Lorentzschen Beziehung aus der Stoßzeit berechnete Halbbreite entspricht der von L. Mensing aus einem Kommensurabilitätseffekt abgeschätzten Breite. — 4. Dieser Abschnitt enthält einige Zusammenhänge, Erweiterungen und eine Berichtigung in bezug auf eine frühere Arbeit des Verfassers [1]).

Das Ergebnis der voranstehenden Arbeit konnte dahin zusammengefaßt werden, daß die magnetooptischen Dispersionserscheinungen des Na-Dampfes innerhalb der Meßgenauigkeit auf die unmittelbarste Umgebung der *D*-Linien [2]) beschränkt sind. Diese Erscheinungen dürften im wesentlichen auf den inversen Zeemaneffekt zurückzuführen sein, eine Anschauung, die von Voigt [3]) theoretisch begründet und besonders mit Hansen gemeinsam experimentell sichergestellt wurde. Sie beruhen auf einer Drehung der Polarisationsebene im longitudinalen Felde und einer Doppelbrechung im transversalen Felde, bezogen auf die Richtung des Lichtstrahles, der den dispergierenden Dampf durchsetzt. Während die Prüfung der von Voigt gegebenen Formeln für den Verlauf der Erscheinung in Abhängigkeit von den Parametern größerer Hilfsmittel be-

[1]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 259, 1925.

[2]) Allgemeiner müßte man wohl sagen Absorptionslinien, denn wie wir an absorbierendem *K*-Dampf nachweisen konnten, zeigt auch mindestens das zweite Glied der Hauptserie noch deutlich diese Effekte.

[3]) W. Voigt, Magnetooptik im Handb. d. Elektr. u. d. Magn. von Graetz.

darf (starke Magnete und hohes Auflösungsvermögen des Spektrographen), sind die Gesamteffekte als Aufhellung des Gesichtsfeldes gekreuzter Nicols leicht nachweisbar und als Righieffekt im longitudinalen Felde und Cottoneffekt im transversalen Felde bekannt. Diese Effekte sind bisher fast ausschließlich an gefärbten Flammen untersucht worden, und es war überraschend, bei den in der vorangehenden Arbeit beschriebenen reineren Versuchsbedingungen zu sehen, welch außerordentlich geringe Feldstärken genügen, um diese Effekte hervorzurufen. Des weiteren bot sich Gelegenheit, die Abhängigkeit der Effekte vom Gasdruck zu untersuchen. Über diese Versuche und die daraus zu ziehenden Folgerungen soll im folgenden berichtet werden [1]).

1. Doppelbrechung des Na-Dampfes im transversalen Magnetfeld. Wie bereits erwähnt, zeigte sich bei eingeschaltetem Magnetfeld eine Aufhellung des Gesichtsfeldes gekreuzter Nicols im Spektralapparat in der Nähe der *D*-Linien. Dank der günstigen Versuchsbedingungen war es trotz der zur Verfügung stehenden geringen Feldstärke von 2500 Gauß und des geringen Auflösungsvermögens eines mittleren Prismenapparates (Abstand der *D*-Linien 0,11 mm) durchaus möglich, die Erscheinung einwandfrei zu analysieren. In der von Voigt benutzten Anordnung, die sich von der auf S. 871 der vorstehenden Arbeit beschriebenen nur durch einen Babinetkompensator zwischen Absorptionsgefäß und Analysator und der zum Zwecke der Abbildung der Babinetstreifen auf den Spalt des Spektralapparates notwendigen Änderung im Strahlengang unterscheidet, zeigte sich sehr deutlich unter der Lupe das charakteristische Abbiegen der Babinetstreifen in entgegengesetzten Richtungen auf beiden Seiten der Absorptionslinien (d. h. von Absorptionslinien war natürlich nichts mehr zu sehen). Bei einer Feldstäke von 2500 Gauß und einer Sättigungstemperatur des Na-Dampfes von 280° C wurde die Erscheinung photographiert; die bildliche Wiedergabe der subtilen Erscheinung ist jedoch sehr viel schlechter als die subjektive Wahrnehmung unter der Lupe. Die einzige Mühe bei der Demonstration macht die Beschaffung eines Absorptionsgefäßes mit reinem Na, da die geringsten Gasbeimengungen die Beobachtung mit primitiven Hilfsmitteln unmöglich machen.

Die Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts sind eine Folge der anomalen Dispersion in spektraler Umgebung von Absorptionslinien. Unter

[1]) Über die Abschnitte 1 bis 3 dieser Arbeit wurde zusammen mit der voranstehenden Arbeit auf der Tagung des Gauvereins Württemberg der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Tübingen am 12. Dezember 1925 vorgetragen.

Einwirkung eines Magnetfeldes wird eine Absorptionslinie im einfachsten Falle in drei Komponenten aufgespalten, die sich nicht nur durch ihre Frequenz, sondern auch durch die Polarisation des absorbierten Lichtes unterscheiden. Jede dieser Komponenten hat ihr eigenes Dispersionsgebiet, und durch Übereinanderlagerung und Zusammenwirken entsteht im longitudinalen Felde eine Drehung der Polarisationsebene, im transversalen Felde eine Doppelbrechung. Wünscht man die Doppelbrechung zu beobachten, so erscheint es notwendig, Licht durch den Na-Dampf zu senden, das unter 45° gegen die Feldrichtung polarisiert ist; alsdann erfährt jede Komponente, in die wir uns das eingestrahlte Licht parallel und senkrecht zur Feldrichtung zerlegt denken, eine ihrer Polarisationsrichtung entsprechende Verzögerung, und aus dem linear polarisierten entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Nach dieser Vorstellung erscheint die Einstrahlung mit gegen die Kraftlinienrichtung geneigter Polarisationsrichtung notwendig. Die Quantentheorie liefert für das Zustandekommen der Zeemankomponenten ein anderes Bild. Wesentlich ist das Vorhandensein von Energiezuständen des Atoms, deren Anzahl durch Einwirkung magnetischer Felder gesetzmäßig vergrößert wird. Erlaubte Übergänge von einem Energiezustand zum andern sind „Ursache" für Emissions- bzw. Absorptionslinien. Während in der klassischen Theorie der Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion ein unmittelbarer ist, stehen bis jetzt noch in der Quantentheorie beide Erscheinungsgruppen unvermittelt nebeneinander. Dieser Umstand mag es rechtfertigen, jeden charakteristischen Zug beider Erscheinungen, der sich der Erfahrung zeigt, hervorzuheben. Die Beobachtung der magnetooptischen Doppelbrechung lehrt aufs deutlichste einen wichtigen Unterschied zwischen den Erscheinungen der optischen Resonanz und der Dispersion, der sich im Versagen des formalen Termschemas kundgibt und dem unbekannten Übergangsmechanismus für die Dispersion eine ausschlaggebende Bedeutung zuweist. Betrachtet man das magnetisch aufgespaltene Termschema der D_1-Linie, so zeigt sich, daß das Anregen von π- und σ-Komponenten zur optischen Resonanz nicht an die Einstrahlung mit entsprechenden Polarisationsrichtungen gebunden ist. Eine Einstrahlung mit jeder beliebigen Polarisationsrichtung regt beide Niveaus $2p_2$ an, und von dort aus werden die vier Zeemankomponenten emittiert. In ähnlicher Weise liegt der Fall bei D_2. Diese Betrachtungen sind bekannt und haben sich

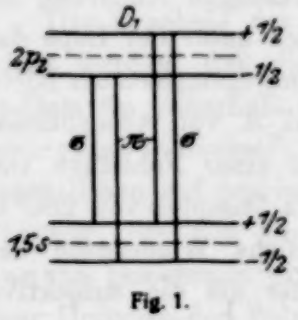


Fig. 1.

bei der von Wood und Ellet zuerst beobachteten Beeinflussung der Polarisation der Resonanzstrahlung durch Magnetfelder aufs beste bewährt[1]). Bestünde das „Mitschwingen der Dispersionselektronen" in dem Erreichen von — eventuell — virtuellen höheren Niveaus und dem Rücksprung auf die Ausgangsniveaus, so sollte für die beobachtete transversale magnetooptische Doppelbrechung der D-Linien (besonders bei D_1) die Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes ebenfalls gleichgültig sein. Die Erfahrung zeigt, daß dies keineswegs der Fall ist. Die Doppelbrechung hat ihren maximalen Betrag, wenn der Vektor des eingestrahlten Lichtes unter 45° gegen die Kraftlinienrichtung geneigt ist, und ist nicht zu beobachten, wenn dieser Winkel 0° oder 90° beträgt.

2. Beeinflussung des Cottoneffektes durch zugesetzte Gase. Es war bereits des öfteren Gelegenheit, auf die Notwendigkeit größter Reinheit des Na-Dampfes zur Beobachtung der Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts in schwachen Magnetfeldern hinzuweisen, denn die Erfahrung lehrt, daß jeder Gaszusatz oder eine Dampfdruckerhöhung über eine gewisse Grenze hinaus die Größe der Effekte herabsetzt. Zu einem Verständnis dieser Erfahrung wird man durch die Voigtsche Theorie der Begleiterscheinungen des Zeemaneffektes geführt. Wenn es auch nicht möglich ist, die Begleiterscheinungen allgemein in Abhängigkeit von ihren Parametern zu diskutieren, so lassen sich doch die wesentlichen Züge bei Berücksichtigung der Versuchsbedingungen übersehen. Für den Righieffekt sind die Überlegungen im dritten Abschnitt an Hand von Formeln durchgeführt, hier wird auf die wesentlich kompliziertere mathematische Formulierung des Cottoneffektes verzichtet. Zunächst liefert die transversale Doppelbrechung einen Beitrag zur Intensität, die Absorption liefert im Dichroismus einen weiteren Anteil, im übrigen wird die durch Doppelbrechung zur Verfügung gestellte Intensität durch Absorption geschwächt. Da in durchsichtigen Spektralbereichen der Absorptionskoeffizient der Dämpfung direkt und der Dichroismus der Dämpfung umgekehrt proportional ist, erfahren beide Anteile des Cottoneffektes eine Abnahme mit Zunahme der Dämpfung: in diesem Zusammenhang ist die Druckabhängigkeit verständlich. Die Empfindlichkeit gegen geringe Gasdrucke ist darin begründet, daß die durch Doppelbrechung und Dichroismus vorhandene Intensität infolge Zunahme der Dämpfung abgeschwächt wird. Im Gegensatz dazu läßt die übliche Methode, die Dämpfung aus der Breite der Absorptionslinie

[1]) Vgl. den Bericht von W. Hanle in: Ergebn. d. exakt. Naturw. **4**, 214, 1925.

zu bestimmen, den Einfluß der Dämpfung nur als Überlagerung zur Dopplerbreite erkennen. Bei niederen Dampfdichten und schwacher Druckverbreiterung macht zudem der Einfluß endlicher Spaltbreite eine exakte Messung der sehr geringen Absorptionslinienbreite unmöglich; zur Vermeidung dieses Übelstandes haben wir gelegentlich orientierender Versuche lange Absorptionsröhren mit Erfolg benutzt. Die Druckabhängigkeit der Begleiterscheinungen des Zeemaneffektes ist von diesen Schwierigkeiten unberührt und ermöglicht mit verhältnismäßig einfachen Mitteln gute Relativmessungen der Dämpfung durch zugesetzte Gase. Die Versuche sind zurzeit wieder aufgenommen, um die Methode zu Absolutmessungen auszubauen[1]).

In der Art, wie die Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts von uns beobachtet wurden (Gesamteffekt über alle Wellenlängen), spielen die speziellen von Voigt und Hansen für Na-Dampf entwickelten Formeln keine Rolle; wichtig allein ist die Tatsache, daß die Intensität des Effektes für jede einzelne Wellenlänge und damit auch der von uns beobachtete Gesamteffekt durch folgende unserer Willkür unterworfenen Faktoren bestimmt sind: magnetische Aufspaltung, Dampfdichte (Anzahl der Dispersionselektronen), Dämpfung, Dopplerbreite und Schichtlänge. Hält man alle Faktoren bis auf einen konstant, so ist man in der Lage, dessen Einfluß zu untersuchen. In der von uns angestrebten Untersuchung war es somit notwendig, bei konstanter Schichtlänge, Dampfdichte, Temperatur und magnetischer Aufspaltung, die Abhängigkeit des Gesamteffekts von der Dämpfung zu beobachten und diese durch Druck und chemische Natur der zugesetzten Gase zu variieren.

Versuchsanordnung: Über diese ist nicht viel mehr zu sagen, als bereits S. 871 der voranstehenden Arbeit geschehen ist. Ein Nernststift wurde als Lichtquelle verwendet und dessen Helligkeit durch Konstanthalten der Spannung reguliert. Die Zuleitung zur Pumpe wurde mit einem Mac Leod-Manometer (10^{-4} — 5 mm) und einem abgekürzten Manometer (bis 100 mm) versehen, sowie mit Ansätzen zur Einführung von Gasen. Zur Verwendung kamen H_2, N_2, A und ein Gemisch He-Ne. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch hergestellt. Um die Diffusion von O_2 nach der Kathode zu verhindern, war nach dem Vorgang von Gaede eine dritte Elektrode eingeführt, deren H_2-Entwicklung einen Schutzwall um die Gebrauchskathode in größerem Abstand legte. H_2 wurde

[1]) Eine Methode, um aus Absorptionsmessungen in großem Abstand von Absorptionslinien den Einfluß geringer Gasdrucke zu untersuchen, gibt R. Minkowski, Naturw. **13**. 1091, 1925.

mindestens mehrere Stunden über P_2O_5 in horizontalem Rohr getrocknet. Des weiteren war die Möglichkeit gegeben, den H_2 unter vermindertem Druck über verdampfendes Na bei etwa 300° zu leiten, um die eventuell vorhandenen letzten Spuren aktiver Beimengungen zu beseitigen. Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid im Hochvakuum gewonnen und kam ohne weiteres zur Verwendung[1]). Argon und das Helium-Neongemisch wurden als spektralrein einem Glaskolben von Griesheim-Elektron entnommen.

Beobachtungsmethode: Die Abhängigkeit des Gasamtbetrages der Aufhellung von Feldstärke und Gasdruck wurde im Spektralapparat photographisch festgelegt. Mit Rücksicht auf die spätere Photometrierung und zur Abkürzung der ohnehin langen Belichtungszeiten wählte man den Spalt so weit, daß eben die *D*-Linien noch getrennt wurden. Für die photographischen Aufnahmen erwiesen sich Schleussner Panchromaplatten als nützlich, da sie für beide *D*-Linien merklich gleiche Empfindlichkeit zeigten. Zur photometrischen Auswertung druckte man nach dem Verfahren von P. P. Koch mit gleicher Belichtungszeit wie die eigentlichen Aufnahmen Intensitätsmarken. Zu diesem Zwecke setzte man vor den Spalt des Spektralapparates nacheinander drei oder vier Filter (geschwärzte photographische Platten), deren Durchlässigkeit mit einem Polarisationsphotometer und mit einer Thermosäule vorher bestimmt worden war:

Filter	*F*	*A*	*B*	*C*
Durchlässigkeit . .	70 Proz.	46 Proz.	29 Proz.	11 Proz.

Die gesuchte Schwärzungskurve war durch diese Punkte, die Intensität 1 und den durch die Schleierschwärzung gegebenen Nullpunkt festgelegt. Als Photometer stand ein Hartmannsches Mikrophotometer zur Verfügung, das, ohne gerade besonders für die Ausmessung von Spektrallinien geeignet zu sein, in diesem Falle, wo die „Spektrallinien“ — in Wirklichkeit der magnetooptisch aufgehellte Spektralbereich — sehr breit waren, brauchbare Meßresultate lieferte.

Der Gang einer Versuchsreihe war der folgende: Zunächst wurde das Absorptionsrohr angeheizt und zur Beseitigung restlicher Gasmengen unter dauerndem Pumpen und Kühlung mit flüssiger Luft auf eine Temperatur gebracht, die etwa 50° höher war als die Versuchs-

[1]) Herr Prof. Hahn am Chem. Institut zu Frankfurt a. M. hatte die Freundlichkeit, uns eine kleine Menge dieser Substanz zur Verfügung zu stellen.

temperatur. Nachdem das Rohr etwa eine Viertelstunde diese Temperatur hatte, wurde allmählich auf die Versuchstemperatur eingestellt; gleichzeitig wurde der Nernststift entzündet, um ihn einzubrennen. Etwa zwei Stunden nach dem Anheizen konnte mit den Aufnahmen begonnen werden. Zuerst wurde die Aufhellung als Funktion der Feldstärke bei Gasdruck $< 10^{-4}$ mm aufgenommen, sodann ein höherer Gasdruck eingestellt und wiederum die Feldabhängigkeit des Effekts photographiert. Dies geschah für zwei oder drei Gasdrucke auf ein und dieselbe Platte bei zu- und abnehmenden Gasdrucken. Um eine Kontrolle innerhalb einer Meßreihe mit einem

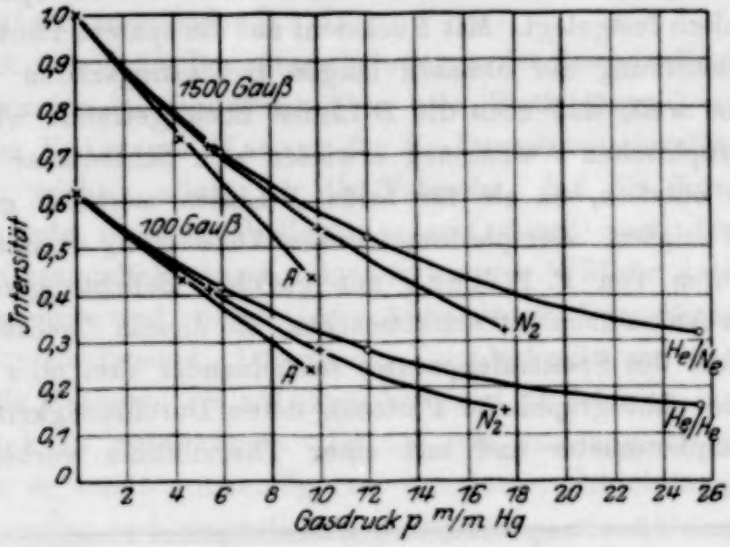


Fig. 2.

bestimmten Gasdruck zu haben, wurde mit der ersten oder zweiten Feldstärke eine Kontrollaufnahme hinzugefügt. Zum Schluß wurde das Gas abgepumpt, durch Erhöhung der Temperatur wie beim Anheizen das Na von Gasresten befreit. Nachdem die Versuchstemperatur wieder hergestellt war, druckte man die Intensitätsmarken. Die stärkste Aufhellung bei Druck $< 10^{-4}$ mm wiederholte man als Kontrolle zur ersten Aufnahme und schwächte die Intensität mit den bekannten Filtern. Die Kontrollaufnahmen stimmten im allgemeinen gut miteinander überein, außerdem werden durch Wiederholung der Meßreihen die gesuchten Abhängigkeiten sichergestellt.

Die am Photometer erzielten Schwärzungswerte wurden nach den auf jeder Platte gewonnenen Schwärzungskurven auf Energiewerte umgerechnet und diese im Koordinatennetz zu Kurven vereinigt, aus denen die Abhängigkeit des Cottoneffekts vom Druck der zugesetzten Gase hervorgeht. Die Abhängigkeit war für beide *D*-Linien gleich, so daß es genügte,

die größere Intensität des Effekts an D_2 durchzumessen. Fig. 2[1]) zeigt das in solcher Weise ausgewertete Ergebnis einer größeren Versuchsreihe. Da für die verschiedenen Gase die Abhängigkeit bei gleicher Temperatur untersucht wurde, bedeutet in diesem Falle gleicher Druck gleiche Molekülzahl der zugesetzten Gase. Man wird nun aber das durch die Molekülzahl gegebene für verschiedene Gase verschiedene mittlere molekulare Feld nicht allein für die Dämpfung verantwortlich machen, vielmehr dürfte im Sinne der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung die Anzahl der Zusammenstöße ausschlaggebend sein. Um die Abhängigkeit von der Stoßzahl zum Ausdruck zu bringen, wurden die Gasdrucke auf relative Stoßzahlen umgerechnet mit der Stoßzahl für Argon als Einheit. Diese Art der Darstellung läßt den individuellen Einfluß der Gase bei der Stoßdämpfung besonders deutlich hervortreten. Folgende Tabelle gibt die relativen Stoßzahlen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, bezogen auf A als Einheit.

Mit den angegebenen relativen Stoßzahlen wurden die Gasdrucke multipliziert und mit den zugehörenden Ordinatenwerten in ein gemeinsames Koordinatennetz eingezeichnet, das Ergebnis zeigt Fig. 3.

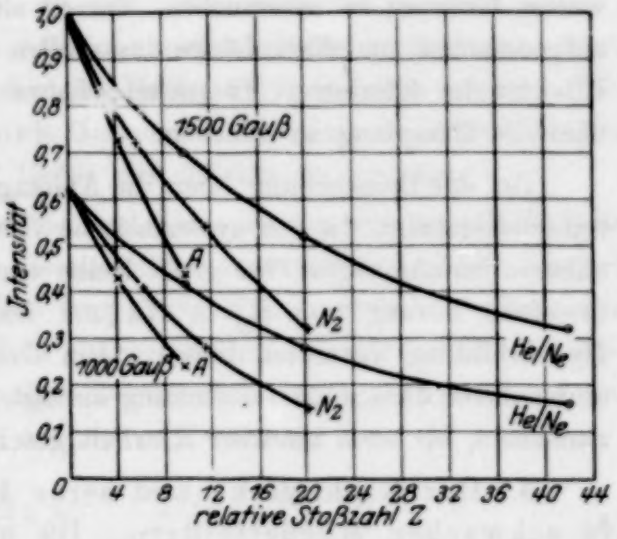


Fig. 3.

Macht man nunmehr die Annahme, daß gleiche Helligkeit des Effekts (gleicher Ordinatenwert) bei im übrigen gleichen Bedingungen gleicher Dämpfung entspricht, so zeigen beide Darstellungen einwandfrei die Reihenfolge, in der die Gase nach ihrem Einfluß auf die Dämpfung anzuordnen sind. Argon verbreiterte die D-Linien am stärksten, es folgen Stickstoff und Helium. Der Einfluß der Neonbeimischung zum He dürfte nur in Richtung stärkerer Dämpfung zu suchen sein, so daß die Kurve für reines He noch flacher verlaufen würde. Diese Reihenfolge der Gase kehrt gleichmäßig bei allen Aufnahmen in einem Temperaturbereich

[1]) In Fig. 2 muß es statt 100 Gauß richtig 1000 Gauß heißen.

Tabelle 1.

	Na	H_2	He	N_2	Ne	A
Molekulargewicht . . .	23	2	4	28	20	40
Molekülradien . 10^8 cm .	2,7	1,15	0,95	1,55	1,15	1,4
Relative Stoßzahlen . .	—	2,48	1,65	1,16	1,03	1,00

zwischen 200° und 280° C und magnetischen Feldstärken zwischen 500 und 1500 Gauß wieder. Eine weitere Folgerung läßt sich aus dem Verlauf der Kurven auf die Druckabhängigkeit ziehen. Im gemessenen Druckbereich sind die für gleiche Dämpfung äquivalenten Gasdrucke für A und N_2 innerhalb der Fehlergrenze proportional, für He-Ne trifft dies nicht mehr genau zu. Sollten Potenzgesetze die Druckverbreiterung der Gase wiedergeben, so müßte der Exponent für das He-Ne-Gesetz kleiner sein als der für A und N_2, während sich die Gesetze für diese beiden Gase nur um einen Faktor unterscheiden würden. Letztere Bemerkung muß mit einigem Vorbehalt wiedergegeben werden, da es leider damals nicht möglich war, die Druckabhängigkeit des Cottoneffekts in hinreichend weiten Grenzen zu untersuchen. Zurzeit sind die Untersuchungen wieder aufgenommen, um diese Lücke auszufüllen und durch Untersuchung des Effektes in definierten Frequenzbereichen zu weitergehenden Schlüssen über die Dämpfung zu kommen.

Bei der Besprechung blieb die Abhängigkeit von Wasserstoffdrucken unberücksichtigt, da sich systematische Unregelmäßigkeiten zeigten. Die nähere Prüfung ergab eine große Reihe von Argumenten, die die Ursache in einer Lösung von H_2 in Na und Dampfdruckerniedrigung infolge Hydridbildung vermuten ließen. Ein Umstand jedoch, der sich nicht einwandfrei diesem Zusammenhang einfügt, veranlaßt uns H_2 vorerst auszunehmen, bis auch hierüber Klarheit geschaffen ist.

3. Der Righieffekt und seine Beeinflussung durch Gase in schwachen Magnetfeldern. Die bisher besprochene Aufhellung des Gesichtsfeldes gekreuzter Nicols im transversalen Magnetfeld bei Zwischenschaltung eines Natriumabsorptionsrohres sollte verschwinden, wenn die Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zum Magnetfeld orientiert sind. In der Tat zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Helligkeit von der Stellung der Nicols, und diese verschwindet in der Lage senkrecht und parallel zum Felde. Immerhin beobachteten wir gelegentlich eine schwache restliche Aufhellung, die wir auf eine geringe longitudinale Komponente des Magnetfeldes zurückführen mußten, eine

Erklärung, die bei längeren Röhrchen und der durch den großen Polabstand bedingten Inhomogenität des Feldes nahe lag.

Wir wurden auf diese Weise dazu geführt, den magnetooptischen Effekt (Righieffekt) im longitudinalen Felde zu untersuchen. Das Magnetfeld lieferte ein meßbar veränderlicher elektrischer Strom, der einige Lagen Kupferdraht durchfloß, die auf einen Messingzylinder geeigneter Dimension gelegt waren. Die Absorptionsröhrchen mit Na waren in geeignete elektrische Öfchen verpackt und wurden mit diesen in das Messingrohr gesteckt. Die Versuche mit dieser Anordnung führten zu interessanten Ergebnissen, über die wir zum Teil bereits kurz berichtet haben. Hier soll dies nun im Zusammenhang ausführlich geschehen. Zunächst zeigte sich, daß der Righieffekt bei sehr geringen Dampfdichten des Na in Feldern von einigen 100 Gauß nachweisbar ist und zum Nachweis schwacher Absorptionslinien herangezogen werden kann [1]). Dann aber war es auch möglich, bei geeigneten Dampfdichten den Effekt in äußerst schwachen Feldern zu beobachten und damit den ersten Nachweis von Zeemaneffekten in Feldern von Bruchteilen eines Gauß zu erbringen [2]).

Der Righieffekt konnte nur in einem verhältnismäßig sehr engen Dampfdruckintervall durch schwache Felder hervorgerufen werden. Geringe Dampfdruckerhöhung sowie Gaszusatz erforderten wesentlich höhere Feldstärken, um die gleiche Größe des Effekts zu erzielen.

Zur Deutung dieses Versuchsergebnisses müssen wir auf die Theorie der Begleiterscheinungen des Zeemaneffektes zurückgreifen. Durchsetzt ein Lichtstrahl mit der reellen Amplitude F den zwischen gekreuzten Nicols befindlichen longitudinal magnetisierten Dampf, so ist die austretende Intensität bei normalem Zeemaneffekt nach Voigt (l. c.) gegeben durch den Ausdruck

$$E = \tfrac{1}{4} F^2 \cdot \left\{ \left(e^{-\frac{\nu l}{c} n_- \varkappa_-} - e^{-\frac{\nu l}{c} n_+ \varkappa_+} \right)^2 + 4 \sin^2 \frac{\nu l}{2c} (n_- - n_+)\, e^{-\frac{\nu l}{c}\left(n_- \varkappa_- + n_+ \varkappa_+\right)} \right\} \qquad \text{(A)}$$

In dieser Formel gibt das erste Glied die Wirkung des Dichroismus, das zweite Glied die Wirkung der zirkularen Doppelbrechung: Drehwinkel

[1]) W. Schütz, Phys. ZS. **24**, 459, 1923.
[2]) W. Gerlach und W. Schütz, Naturw. **11**, 637, 1923.

der Polarisationsebene $\varphi = \frac{\nu l}{2c}(n_- - n_+)$. Die Größen $n_\pm$ und $n_\pm \varkappa_\pm$ sind durch die Voigtsche Theorie gegeben:

$$\varphi = \frac{\nu l}{2c}(n_- - n_+) = \frac{l \cdot \varrho \cdot \mu_0}{c \cdot n_0} \cdot \frac{4(\mu^2 - \mu_0^2) - \nu'^2}{[4(\mu - \mu_0)^2 + \nu'^2][4(\mu + \mu_0)^2 + \nu'^2]} \quad \text{(I)}$$

$$n_\pm \varkappa_\pm = \frac{\varrho \cdot \nu'}{2 n_0 \nu_0} \cdot \frac{1}{[4(\mu \mp \mu_0)^2 + \nu'^2]}. \quad \text{(II)}$$

Bedeutung der Zeichen:

$n_\pm$: Brechungsexponent für die rechts und links zirkularen Wellen.

$n_\pm \varkappa_\pm$: Absorptionskoeffizient für die rechts und links zirkularen Wellen.

n_0: Brechungsexponent, der von den übrigen Eigenfrequenzen herrührt; praktisch $n_0 = 1$.

ν': Dämpfungsbreite der Absorptionslinie (Strahlung bzw. Stöße).

$\varrho = \frac{4\pi\varepsilon^2}{m} \cdot N \cdot f$ N: Anzahl der Atome pro cm³.

f: Stärke der Ersatzoszillatoren (Ladenburg).

ν_0: Eigenfrequenz $= \frac{2\pi c}{\lambda_0}$.

μ: Frequenzdifferenz $\nu - \nu_0$.

μ_0: Zeemanaufspaltung.

l: Schichtdicke.

Für den praktischen Gebrauch vereinfachen sich die Formeln sehr wesentlich, wenn die Bedingung $|\mu| > |\mu_0| \pm \frac{1}{3}\nu'$ eine Reihenentwicklung folgender Art ermöglicht:

$$\varphi = \frac{l \cdot \varrho \cdot \mu_0}{4 c \mu^2}\left(1 + \frac{\mu_0^2 - \frac{3}{4}\nu'^2}{\mu^2} + \cdots\right), \quad \text{(Ia)}$$

$$n_\pm \varkappa_\pm = \frac{\varrho \nu'}{8 \nu_0 \mu^2}\left(1 \pm 2\frac{\mu_0}{\mu} - \frac{\mu_0^2 + \frac{1}{4}\nu'^2}{\mu^2} + \cdots\right). \quad \text{(IIa)}$$

Ist außerdem $\mu_0 < \mu$, so wird

$$n_+ \varkappa_+ = n_- \varkappa_- = \frac{\varrho \nu'}{8 \nu_0 \mu^2} = n \varkappa. \quad \text{(IIb)}$$

Die Voraussetzung zu der Formel (Ia) ist im Experiment zwangsläufig gegeben, da der Dopplereffekt in einem breiten Frequenzbereich vollkommener Absorption die Beobachtung der Drehung der Polarisationsebene unmöglich macht. Soweit der Absorptionskoeffizient im zweiten Gliede der Formel (A) auftritt, ist Formel (IIa) aus dem gleichen Grunde verwertbar. Man überschlägt leicht, daß Na-Dampf von 300° Sättigungstemperatur in einem 60 mm langen Rohre einen Frequenz-

bereich $|\mu| < 1 \times 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ quantitativ absorbiert. Dieser unteren Grenze von $|\mu|$ gegenüber sind $\mu_0 = 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$ für 1 Gauß und die Strahlungsdämpfungsbreite $^1/_2\nu' = 3 \times 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$ als kleine Größen anzusehen. Diese Zahlen zeigen des weiteren, daß in sehr schwachen Feldern für die Absorptionskoeffizienten Formel (IIb) anwendbar ist, deren annähernde Gültigkeit einen merklichen Dichroismus ausschließt.

Den Einfluß des Dopplereffektes auf die Größe der Absorptionskoeffizienten berücksichtigen wir im Anschluß an eine Arbeit von Mandersloot[1]). Nach Formel (II) ist für sehr kleine Felder

$$n_+ \varkappa_+ = n_- \varkappa_- = \frac{\varrho \nu'}{2\nu_0[4\mu^2 + \nu'^2]} = \frac{\varrho}{2\nu_0 . \nu'} \cdot \frac{\nu'^2}{[4\mu^2 + \nu'^2]} = n \varkappa_{\max} . J_\mu . \qquad \text{(IIc)}$$

J_μ gibt die Intensitätsverteilung der Absorptionslinie, wenn lediglich die Dämpfung der elementaren Lichtquellen in Betracht gezogen wird. Gleichzeitige Translation modifiziert die einfache Frequenzabhängigkeit und zwar wird in der Voigtschen Bezeichnung nach Mandersloot:

$$J_\mu = \int_{v=-\infty}^{v=+\infty} \frac{\alpha . e^{-\frac{m v^2}{2kT}}}{1 + \frac{4}{\nu'^2}\left(\mu - \nu_0 \cdot \frac{v}{c}\right)^2} dv, \qquad \text{(III)}$$

$\frac{m}{2kT}$ ist gleich dem reziproken Wert der wahrscheinlichen Geschwindigkeit β. Mit Benutzung der neuen Integrationsvariablen $x = \beta . v$ ergibt sich schließlich:

$$J_\mu = \nu'^2 . \frac{\alpha}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{\nu'^2 + 4(\mu - \gamma . x)^2} dx \qquad \gamma = \frac{\nu_0}{c . \beta} .$$

Die Integration wird ermöglicht, wenn man die Größenordnung der im Nenner auftretenden Glieder beachtet. γ hat für Na bei 300° C den Wert $\gamma = 8.5 \times 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$, ist also $< |\mu|$. Somit kann ν'^2 wie früher gegen $(\mu - \gamma x)^2$ vernachlässigt werden. Da x Werte bis 5 annehmen kann, die zum Integral merkliche Beiträge liefern, erweitert man zunächst mit $(\mu + \gamma x)^2$ und entwickelt den Nenner $(\mu^2 - \gamma^2 x^2)^2$ in eine Reihe.

---

[1]) W. C. Mandersloot, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **13**, 1, 1916.

Beachtet man noch den durch die kinetische Gastheorie gegebenen Zusammenhang $\alpha = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}$, so erhält man

$$J_\mu = \frac{\nu'^2}{4\mu^2}\left(1 + \tfrac{3}{2}\frac{\gamma^2}{\mu^2} + \cdots\right) \qquad \text{(IIIa)}$$

und schließlich nach (IIc)

$$n\varkappa = \frac{\varrho\nu'}{8\nu_0\mu^2}\left(1 + \tfrac{3}{2}\frac{\gamma^2}{\mu^2}\right). \qquad \text{(IId)}$$

Der Absorptionskoeffizient bleibt somit in den durchsichtigen Spektralbezirken dem Ausdruck $\varrho\nu'$ proportional und der Dopplereffekt bedeutet nur eine Korrektur. Die Intensität, die bei gekreuzten Nicols austritt, ist nunmehr für jede einzelne Frequenz (μ) durch die vereinfachte Formel gegeben:

$$E_\mu = F^2 \cdot \sin^2 \frac{l \cdot \varrho \cdot \mu_0}{4c\mu^2}\; e^{-\frac{\varrho\nu'}{4\nu_0\mu^2}\left(1+\frac{3}{2}\frac{\gamma^2}{\mu^2}\right)}. \qquad \text{(B)}$$

Die Intensität des beobachteten Righieffektes entspricht der Summe über alle Frequenzen. Man übersieht leicht, daß der festgestellte Einfluß geringer Gasmengen sich nur in der Absorption der durch die Drehung der Polarisationsebene zur Verfügung gestellten Intensität bemerkbar machen kann. Die Überlegungen konnten mit den einfachen für normale Zeemanaufspaltung gültigen Formeln durchgeführt werden, weil die dem anomalen Zeemaneffekt der *D*-Linien angepaßten Formeln für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse keine wesentliche Verschiedenheit aufweisen. Für den Cottoneffekt gelten prinzipiell dieselben Überlegungen, der Effekt wird hervorgerufen durch Dichroismus, transversale Doppelbrechung und Absorption im magnetisierten Dampf.

Aus dem Beobachtungsprotokoll einer Versuchsreihe entnehmen wir folgende Angaben, die durch wiederholte Beobachtung sichergestellt sind. Bei einer Temperatur des gesättigten Na-Dampfes von 300° C in einem Absorptionsrohr von 57 mm Länge war die Aufhellung des Gesichtsfeldes bei einer Feldstärke von max. 0,5 Gauß deutlich erkennbar; Temperaturerhöhung auf 345° C oder Hinzufügung von 3 mm H_2 erforderte bereits Feldstärken von 3 Gauß, um den Effekt überhaupt wahrnehmen zu können. Aus einer Arbeit von Ladenburg und Minkowski[1]) entnehmen wir die Dampfdrucke des Na für 300° C $p = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm und für 345° C

[1]) R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

$p = 7{,}4 \cdot 10^{-2}$ mm. Vom Gesichtspunkt der Stoßdämpfung aus betrachtet, fiel die außerordentlich große Dämpfung durch Dampfdruckerhöhung im Verhältnis zu der durch H_2 bewirkten auf; ein Verhältnis, das zuungunsten des H_2 noch dadurch vergrößert wird, daß die Dampfdruckerhöhung für sich infolge Vermehrung der Zahl der „Dispersionselektronen" eine Vergrößerung des Effekts hervorrufen sollte. Mit Benutzung der Bahnradien $\varrho_{Na\,1,5\,s}$[1]) $= 2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm und des gaskinetischen Radius für H_2 $\varrho_{H_2} = 1{,}15 \cdot 10^{-8}$ cm ergeben sich folgende Stoßzeiten:

Na-Dampf $p = 7{,}4 \cdot 10^{-2}$ mm bei 345° C $T = 8{,}8 \cdot 10^{-7}$ sec,

Na-Dampf + $p = 3$ mm H_2 bei 300° C $T = 1{,}6_5 \cdot 10^{-8}$ sec.

Wollen wir, wie es für den Cottoneffekt bereits ausgeführt wurde, die Stoßdämpfung für die Verminderung des Effektes verantwortlich machen, so müssen wir beachten, daß die Absorption durch das Produkt $\varrho\nu'$ bestimmt wird, wo ν' nunmehr die Lorentzbreite der Absorptionslinie bedeutet und durch die Stoßzeit gegeben ist: $\nu' = \frac{2}{T}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die in Abschnitt 2 besprochene Druckabhängigkeit des Cottoneffektes ermöglicht einen unmittelbaren Rückschluß auf die Dämpfung durch verschiedene Gase, weil die Dampfdichte des Na und damit ϱ konstant gehalten wurde. Um die in diesem Abschnitt beschriebene Beeinflussung des Righieffektes durch Dampfdruckerhöhung des Na einerseits und durch H_2-Druck andererseits hinsichtlich der Dämpfung auszuwerten, muß man auf die mit der Dampfdichteerhöhung verbundene Vergrößerung von ϱ achten. Immerhin zeigt sich, daß Na-Atome bei 11 mal so großer Stoßzeit die gleiche Dämpfung wie H_2-Moleküle hervorrufen. Dieser Faktor stellt eine untere Grenze dar, weil die gleichzeitige Vergrößerung des Drehwinkels der Polarisationsebene durch ϱ noch nicht berücksichtigt wurde. Allgemein wird sich dieser Einfluß von ϱ im Integraleffekt über alle Wellenlängen nicht berechnen lassen; es ist jedoch möglich, aus der Größenordnung praktisch möglicher Werte des Exponenten der e-Funktion abzuschätzen, daß ein Faktor 2 diesem Einfluß einigermaßen wiedergibt; wir werden daher im ganzen mit einem Faktor 22 rechnen. Eine Korrektur wegen Veränderung der Dopplerbreite kommt nicht in Betracht. In der von uns früher angegebenen Weise[2]) tragen wir diesem Umstand durch Einführung eines Empfindlichkeitsfaktors ε Rechnung,

[1]) H. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.
[2]) Wilh. Schütz, ebenda **35**, 259, 1925.

der die gaskinetische Stoßzeit um diesen Faktor verkleinert, weil der Wirkungsradius gegenüber dem vorausgesetzten Radius des Atoms um $\sqrt{\varepsilon}$ vergrößert scheint. Diese Rechnung hat u. a. die wichtige Voraussetzung, daß bei Stößen zwischen Na und H_2 die vorausgesetzten Wirkungsradien die „richtigen" sind. Durch die Arbeiten von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern ist dies in Frage gestellt; diese Arbeiten zeitigten das interessante Ergebnis, daß beim Vergleich der gemessenen Linienbreite von Absorptionslinien der Alkalien Na und Cs bei hohen Gasdrucken (> 760 mm) und der nach der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung aus der gaskinetischen Stoßzahl berechneten Linienbreite die letztere zu klein herauskommt. Eine Übereinstimmung wird durch Einführung des „optischen Stoßfaktors" erzielt, der die gaskinetische Stoßzahl vergrößert. Über einen Einfluß der Art des zugesetzten Gases wird dabei nichts gesagt und ist auch nichts aus diesen Versuchen zu entnehmen, da diese nur mit Stickstoff ausgeführt wurden. Aus ihren Versuchen über die Druckverbreiterung der *D*-Linien durch N_2 von 1733 mm bei 174° C berechnen Füchtbauer und Schell[1]) einen Stoßfaktor 18. Die dabei vorausgesetzten Radien für Na und N_2 von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm sind heute überholt, und unter Annahme der Radien $\varrho_{Na\,1{,}5\,\varepsilon} = 2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm und $\varrho_{N_2} = 1{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm reduziert sich die Stoßzahl auf 9,4. Nehmen wir an, daß die Größenordnung dieser Zahl für das Na-Atom charakteristisch ist (vgl. unten), so werden wir für die Dämpfung durch H_2 in unserem Versuch denselben Faktor in Anrechnung bringen müssen, so daß sich der zu 22 angegebene Empfindlichkeitsfaktor um das 9,4fache auf $\varepsilon = 210$ erhöht. Zweifelsohne zeigt sich hierin, daß der Stoßfaktor nicht für das absorbierende (oder dispergierende) Atom allein, sondern für beide Stoßpartner charakteristisch ist und nach Art einer Resonanzfunktion für artgleiche Stoßpartner einen Extremwert besitzt. Nach dieser Auffassung müssen wir es natürlich offen lassen, ob für H_2 der gleiche Stoßfaktor 9,4 gilt, wie er für N_2 von Füchtbauer bestimmt wurde. Die von uns seinerzeit angestellten Versuche sprechen nicht sicher dafür. Einzelheiten hierüber möchte ich mir vorbehalten; der Unterschied dürfte den Faktor $\frac{1}{2}$ nicht unterschreiten.

Wie bereits erwähnt, ist der optische Stoßfaktor bei Na nur für Zusammenstöße mit N_2 bestimmt worden; dagegen liegt ein ausführlicheres

[1]) Chr. Füchtbauer und W. Hoffmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914. Chr. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913.

Versuchsmaterial vor über die Druckverbreiterung der Hg-Absorptionslinie 2537 durch zugesetzte Gase[1]). Auf S. 220 dieser Arbeit findet sich eine Tabelle, die die Halbwertsbreite ν der Absorptionslinie für die Einheit der relativen Dichte (0° C und 760 mm) des zugesetzten Gases angibt. Diese Angaben sind in der ersten Zeile der Tabelle 2 übernommen.

Tabelle 2.

Gas	A	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
$\nu \cdot 10^{-9}\,\mathrm{sec}^{-1}$.	9,66	12,36	8,26	(7,86)	13,06	10,61
$Z_{opt} \cdot 10^{-9}$ . .	4,83	6,18	4,13	(3,93)	6,53	5,31
Z_{ber} . . 10^{-9} .	3,5	12,2	4,5	4,9	3,8	4,7
$\frac{Z_{opt}}{Z_{ber}}$	1,4	0,5	0,9	(0,8)	1,7	1,1
Ausbeute f. Stöße II. Art (Stuart)	0,002	0,7	0,013	1	0,2	0,1

Die nächste Zeile enthält die nach Lorentz berechneten optischen Stoßzahlen $Z_{opt} = \frac{\nu}{2}$, und darunter befinden sich die gaskinetischen Stoßzahlen Z_{ber}, berechnet mit dem Radius für das Hg-Atom im Grundzustand $\varrho_{Hg\,1,5\,s} = 1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm. Die vierte Zeile gibt für jedes Gas das Verhältnis von optischer und gaskinetischer Stoßzahl. Diese Zusammenstellung lehrt, daß die optischen Stoßfaktoren für Hg die Größenordnung 1 besitzen und für verschiedene Gase nicht wesentlich verschieden sind ($H_2 : CO_2 = 1 : 3{,}5$). Bis zum Nachweis des Gegenteils werden wir also vermuten dürfen, daß auch bei Na die Stoßzahlen für verschiedene Gase gleiche Größenordnung besitzen und daß der Empfindlichkeitsfaktor der Na-Atome bei ihrer Wechselwirkung auf die Dämpfung die Größenordnung 210 hat.

Dieser experimentelle Befund stimmt aufs beste überein mit den von Mensing[2]) veröffentlichten theoretischen Betrachtungen über einen Kommensurabilitätseffekt, dessen Voraussetzungen unsere Versuche entsprechen. Die darauf begründete Schätzung der Dämpfungshalbbreite der D-Linien für einen Dampfdruck des Na $p = 50 \cdot 10^{-2}$ mm bei 687° abs. ist $\nu \backsim 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$; wir erhalten für $p = 7{,}4 \cdot 10^{-2}$ mm bei 618° abs. auf Grund der Lorentzschen Beziehung

$$\nu = \frac{2}{T} = 2{,}3 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1};$$

[1]) Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

[2]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925.

berücksichtigen wir den Empfindlichkeitsfaktor $\varepsilon = 210$, so wird

$$\nu = \frac{2\varepsilon}{T} = 0{,}5 \cdot 10^9 \,\mathrm{sec}^{-1}$$

in guter Übereinstimmung mit der Erwartung.

Man kann nun auch die Frage stellen, bei welchen Stoßzeiten der magnetooptische Effekt aufhört, für kleinste Feldstärken beobachtbar zu sein. Die Stoßzeit bei $p = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Na-Dampfdruck und 300° C beträgt unter Berücksichtigung des Stoßfaktors 210 $T = 2{,}1 \cdot 10^{-8}$ sec, d. h. wenn die Abklingungszeit des klassischen Oszillators

$$\tau = \frac{3}{8} \cdot \frac{m c^3}{\pi^2 \cdot e^2 \cdot \nu_0^2} = 1{,}56 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{sec}$$

von der Stoßzeit erreicht wird, beginnt die Stoßdämpfung bemerkbar zu werden[1]). Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt aber diese Abklingungszeit überein mit der Lebensdauer im angeregten $2\,p_i$-Zustande: Wood und Ellet[2]) $\tau_{2p_i} = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$ sec, Kretschmann $\tau_{2p_i} = 3\ 10^{-8}$ sec. Wir werden somit auf zwei verschiedenen Wegen zur selben Lebensdauer geführt, und für die Dispersion scheinen Grundzustand und angeregter Zustand zu einer Einheit zu verschmelzen, die den Gesetzen des klassischen Oszillators unterliegt.

4. Nachdem früher[3]) an Hg nachgewiesen werden konnte, daß artgleiche Atome bei Stößen II. Art mit vergrößerten Wirkungsquerschnitten aufeinander einwirken, und nunmehr der damals bereits angedeutete Nachweis vorliegt, daß auch bei der Dämpfung von Spektrallinien das gleiche Verhalten der artgleichen Atome zu beobachten ist, liegt es nahe, nach einem Zusammenhang zwischen den vergrößerten Wirkungsradien angeregter und nicht angeregter Atome zu suchen. In der letzten Zeile der Tabelle 2 sind die Ausbeutezahlen für Stöße II. Art angeregter Hg-Atome mit Gasatomen aus einer Arbeit von Stuart[4]) angegeben. Es dürfte schwer sein, aus dieser Gegenüberstellung einen Zusammenhang herauszulesen. Für Na liefert eine Arbeit von Mannkopff die Ausbeutezahlen, aber es fehlen bis jetzt die optischen Stoßfaktoren für verschiedene Gase, die die Möglichkeit eines Vergleichs in dieser Form zu-

[1]) Anm. b. d. Korr. Die von R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926, während der Drucklegung dieser Arbeit veröffentlichten Untersuchungen über die natürliche Breite der D-Linien bestätigen mit größerer Genauigkeit diesen ersten experimentellen Befund.

[2]) A. Ellet, Journ. opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925.

[3]) Wilh. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 259, 1925.

[4]) H. A. Stuart, ebenda **32**, 262, 1925.

ließen. Hier führt nun eine Arbeit von Wood und Mohler[1]) zu interessanten Aufschlüssen. In dieser Arbeit wurde der von Wood früher erbrachte Nachweis, daß bei Einstrahlung mit Licht der einen D-Linie diese eine D-Linie allein in Resonanz emittiert wird, dahingehend erweitert, daß bei Dampfdichteerhöhung des resonierenden Na-Dampfes oder durch Hinzufügung von Gasen auch die nicht angeregte D-Linie emittiert wird. Folgende Tabelle gibt einen Auszug des veröffentlichten Beobachtungsmaterials.

Tabelle 3.

		beob.	$D_2 = 10 = J_0$	korrigiert
	Anregung mit D_2	$D_2 : D_1$	$D_2 : D_1$	$D_2 : D_1$
Beobachtete Emission	bei 300° C $p_{Na} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm . .	5 : 1	8,3 : 1,7	8,3 : 1,7
	bei 250° C p_{Na} + 0,25 mm H_2 . . .	3,5* : 1	7,8 : 2,2	7,8 : 2,2

		beob.	$D_1 = 10 = J_0$	korrigiert
	Anregung mit D_1	$D_1 : D_2$	$D_1 : D_2$	$D_1 : D_2$
Beobachtete Emission	bei 300° C $p_{Na} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm . .	3 : 1	7,5 : 2,5	8,7 : 1,3
	bei 250° C p_{Na} + 0,25 mm H_2 . . .	3 : 2	6 : 4	8 : 2

*) Interpoliert.

Machen wir zunächst die Annahme, daß keine „auslöschenden" Stöße stattfinden, so lehrt die Tabelle, daß die eingestrahlte monochromatische Intensität sich in bestimmter Weise auf die beiden D-Linien verteilt. Um direkt vergleichbare Zahlen zu haben, werden hinter den Angaben aus der Arbeit von Wood und Mohler die auf die Intensität 10 der Einstrahlung bezogenen Verhältniszahlen angegeben. Da wir Zusammenstöße für die Aufteilung der Intensität verantwortlich machen, können wir, wie es früher[2]) bereits geschehen ist, auf die bekannten Überlegungen von Stern und Volmer[3]) zurückgreifen. Bezeichnet θ die optische Stoßzeit, τ die Lebensdauer im $2p_i$-Zustand und J_{D_1} bzw. J_{D_2} die als D_1 bzw. D_2 emittierte Intensität, wobei $J_{D_1} + J_{D_2} = J_0$, so gilt die Beziehung

$$\frac{J_{D_i}}{J_{D_1} + J_{D_2}} = \frac{\tau}{\theta\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)},$$

[1]) Wood und Mohler, Phil. Mag. **37**, 456, 1919.
[2]) l. c. S. 262.
[3]) O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

wobei J_{D_i} die Intensität derjenigen Komponente bezeichnet, die nicht angeregt wurde. Dann ist aber auch

$$\frac{J_{D_i}}{J_0 - J_{D_i}} = \frac{\tau}{\theta}.$$

Unter Einführung des Empfindlichkeitsfaktors ε setzen wir $\theta = \frac{T}{\varepsilon}$, wo T die berechnete Stoßzeit bedeutet, und erhalten, da es uns in letzter Linie auf die Größe des Faktors ε ankommt:

$$\varepsilon = \frac{T}{\tau} \cdot \frac{J_{D_i}}{J_0 - J_{D_i}}.$$

Die Stoßzeit T für Na-Atome untereinander berechnen wir mit Benutzung der optischen Radien nach Thomas $\varrho_{Na\,1,5\,s} = 2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm und nach Mannkopff[1]) $\varrho_{Na\,2\,p_i} = 7{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm zu $T = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ sec; die Stoßzeit für $Na_{2\,p_i}$ und H_2 beträgt $T = 3{,}8 \cdot 10^{-8}$ sec. Die beobachteten Intensitätsverhältnisse $\frac{J_{D_i}}{J_0 - J_{D_i}}$ lassen sich jedoch nicht unmittelbar zur Berechnung des Faktors ε heranziehen, wie man bereits daran erkennt, daß die aus den Beobachtungen bei Anregung mit D_2 und D_1 berechneten Faktoren nicht gleich sind, was man vernünftigerweise erwarten muß. Berücksichtigt man jedoch die doppelte Wahrscheinlichkeit für Übergänge nach dem p_1-Term, so erhält man die auf die einfachen Übergangswahrscheinlichkeiten für p_2 korrigierten Intensitätsverhältnisse in der dritten Kolonne der Tabelle 3; diese korrigierten Intensitätsverhältnisse sind nun merklich gleich für Übergänge $p_2 \rightarrow p_1$ bzw. $p_1 \rightarrow p_2$, und damit sind auch die Empfindlichkeitsfaktoren gleich. Im Mittel ergibt sich für den Faktor bei Zusammenstößen zwischen Na-Atomen $\varepsilon_{Na} = 16$ und zwischen Na-Atomen und H_2 $\varepsilon_{H_2} = 0{,}8$. Diese Zahlenwerte bedürfen aber noch einer weiteren Korrektur, wenn wir die Annahme fallen lassen, daß keine auslöschenden Stöße stattfinden. Aus dem von Mannkopff bestimmten Halbwertsdruck $p = 2$ mm für die Auslöschung der Na-Resonanz durch H_2 berechnen wir eine Ausbeute von 30 Proz., d. h. jeder dritte Stoß führt zu einer Auslöschung. Demzufolge ist die „wirksame" optische Stoßzeit kleiner[2]), und zwar um den Faktor $\frac{2}{3}$, damit erhöht sich der Faktor ε_{H_2} auf 1,2; für Na ist eine entsprechende Korrektur leider nicht angebbar.

---

[1]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **36**, 315, 1926.
[2]) Derselbe, l. c. S. 322.

Es zeigt sich auch hier wieder in sehr charakteristischer Weise ein vergrößerter Wirkungsquerschnitt bei Stößen zweiter Art zwischen artgleichen Atomen, während bei Zusammenstößen mit artfremden H_2-Molekülen der aus Auslöschungsbeobachtungen ermittelte Wirkungsradius ausreicht, um das Ergebnis der Untersuchung von Wood und Mohler zu erklären.

Die vom Verfasser früher angegebene Methode[1]) ermöglicht die Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren in sehr viel allgemeinerer Weise, als es auf Grund der oben gegebenen Analyse der Beobachtungen Wood und Mohlers möglich ist, die zudem auf die besonderen Verhältnisse bei resonierendem Na-Dampf beschränkt sind. Die beobachtbare Polarisation der Resonanzstrahlung wird natürlich wesentlich bedingt durch die mit Empfindlichkeitsfaktoren multiplizierten Stoßzahlen, worauf bereits früher hingewiesen wurde[2]).

Bedauerlicherweise ist in dieser Arbeit auf S. 270 ein Fehler unterlaufen. Zeile 19 und 20 von oben muß es heißen: ..., daß bei Gleichheit von Stoßzeit und Lebensdauer die Polarisation 50 Proz. beträgt; entsprechend muß auch die dritte Kolonne der darunter befindlichen Tabelle abgeändert werden. Wir bringen den richtigen Inhalt dieser Tabelle noch einmal in Tabelle 4. Es handelt sich dabei um die von Wood[3]) beobachtete Depolarisation der Resonanzstrahlung des Hg durch zugesetzte Gase. Der Hg-Dampf war bei der Temperatur einer Eiskochsalzmischung gesättigt.

Tabelle 4.

1. Polarisation unmerklich bei	2. Stoßzeit T in sec	3. Polarisationsgrad $P = \frac{1}{1+\frac{\tau}{T}}$	4. Polarisationsgrad $P = \frac{1}{1+\frac{\tau}{T'}}$
6 mm He	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	2,5 Proz.	2,5 Proz.
5 mm A	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	7,5	7,5
$>$ 10 mm H_2	$< 1{,}1 \cdot 10^{-9}$	$< 1{,}1$	$< 3{,}5$
8 mm $N_2 \approx$ 10 mm Luft . .	$4{,}1 \cdot 10^{-9}$	4,3	4,3

[1]) Wilh. Schütz, l. c.

[2]) Anm. b. d. Korr. G. W. Datta, ZS. f. Phys. **37**, 619, 1926, findet in der Tat aus Beobachtungen des Polarisationsgrades der Resonanzstrahlung von Na-Dampf bei Anregung mit der D_2-Linie Wirkungsradien, deren Größe noch weit über das zuerst aus der Ausbeute bei Stößen II. Art zwischen artgleichen Atomen ermittelte Maß hinausgeht.

[3]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1007, 1922.

Die erste Kolonne bringt vergleichbare Beobachtungen aus der Arbeit von Wood, die im übrigen nur qualitative Angaben enthält. In der zweiten Kolonne ist die berechnete Stoßzeit eingetragen (Radius des angeregten Hg $\varrho_{2\,p_2} = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm nach Stuart). Macht man für die Depolarisation Zusammenstöße zwischen angeregten Hg-Atomen und Gasmolekülen verantwortlich, so ist der Zusammenhang zwischen Lebensdauer τ, Stoßzeit T und Polarisationsgrad P gegeben durch die Beziehung

$$P = \frac{1}{1 + \frac{\tau}{T}};$$

die nach dieser Formel berechneten Werte für den Polarisationsgrad befinden sich in der dritten Kolonne. Nun wissen wir aber, daß ein Teil der Zusammenstöße zum Verlust der Strahlungsenergie führt, diese Stöße kommen somit für die Depolarisation nicht in Betracht. Bezeichnet man die Ausbeute an auslöschenden Stößen mit A, so ist der Zusammenhang zwischen wirksamer „depolarisierender" Stoßzeit T' und berechneter Stoßzeit T gegeben durch

$$T' = \frac{T}{1 - A}.$$

Die Berechnung des Polarisationsgrades unter Berücksichtigung der Ausbeutezahlen aus einer Arbeit von Stuart[1]) liefert die Zahlen der Kolonne 4. Da O_2 vollkommen auslöscht, kommen für die Depolarisation durch Luft nur die darin enthaltenen 80 Proz. N_2 in Betracht. Im übrigen macht sich der Einfluß dieser Korrektur nur bei H_2 bemerkbar. Darf man 5 Proz. Polarisation mit „unmerklich" identifizieren (was etwa richtig sein dürfte), dann ist die Ausbeute an depolarisierenden nicht auslöschenden Stößen[2]) für N_2: 82 Proz., für H_2: 70 Proz., für He: 50 Proz., und für A gilt ein Empfindlichkeitsfaktor $\varepsilon = 1{,}6$. Wie dem auch sei, wichtig ist für uns die Reihenfolge, in der sich die Gase anordnen, und diese Reihenfolge ist dieselbe, wie sie aus der Druck-

[1]) H. A. Stuart, l. c.

[2]) Man kann natürlich die Frage aufwerfen, ob es einen Sinn hat, von einer Ausbeute an depolarisierenden, nicht auslöschenden Stößen zu reden, zumal die Ausbeutezahlen sofort zu Empfindlichkeitsfaktoren werden, wenn man 2,5 Proz. Polarisation mit „unmerklich" gleichsetzt. Experimentell scheint die damit vorausgesetzte hohe Empfindlichkeit der Woodschen Anordnung allerdings nicht begründet. Prinzipiell ist ein Unterschreiten des aus Stuarts Beobachtungen über die Auslöschung der Hg-Resonanz übernommenen Radius $\varrho_{Hg\,2\,p_2}$ aber durchaus möglich, da dieser Radius auch die Stöße, die zu metastabilen Zuständen des angeregten Hg führen, einschließt.

verbreiterung der Absorptionslinie 2537 durch Gase erschlossen wurde. Außerdem sieht man daraus, daß der Empfindlichkeitsfaktor für depolarisierende Zusammenstöße zwischen Hg-Atomen einerseits und Gasatomen andererseits die Größenordnung 1 besitzt. Dies besagt natürlich nichts weiter, als daß die den Rechnungen zugrunde liegenden Zahlenwerte ungefähr „richtig" gewählt sind:

$$\tau_{2p_2} = 1 \cdot 10^{-7}\,\text{sec (Hanle)}, \quad \varrho_{2p_2} = 5{,}9 \cdot 10^{-8}\,\text{cm (Stuart)}.$$

Das Resultat der in einer früheren Arbeit (l. c.) und in den Abschnitten 3 und 4 dieser Arbeit niedergelegten Versuche und Überlegungen fassen wir folgendermaßen zusammen: Über die aus der Literatur hervorgehende Tatsache hinausgehend, daß einem angeregten Atom ein größerer Wirkungsquerschnitt als dem unangeregten zukommt, dessen Querschnitt seinerseits den gaskinetischen überschreiten kann, wird gezeigt, daß bei der Wechselwirkung artgleicher Atome — sowohl im Grundzustand als auch im Anregungszustand — eine spezifische Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts vorhanden ist über das aus der Einwirkung artfremder Atome gefolgerte Maß hinaus.

Im einzelnen liegen die Verhältnisse so: Unter Zugrundelegung der Lebensdauer $\tau_{2p_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ sec (Hanle) variieren die Radien

$$\varrho_{1,5s} = 1{,}75 \cdot 10^{-8}\,\text{cm (gaskinetisch) und } \varrho_{2p_2} = 5{,}9 \cdot 10^{-8}\,\text{cm (Stuart)}$$

im Zusammenwirken mit artfremden Gasmolekülen in den Grenzen $0{,}7\,\varrho_{Hg}$ bei H_2 und $1{,}7\,\varrho_{Hg}$ bei CO_2 (Füchtbauer, Wood), beim Zusammenwirken mit artgleichen Atomen erreichen sie den achtfachen Wert (Schütz).

Bei Na liegen die Verhältnisse etwas anders; hier scheint der Radius des nicht angeregten Atoms zu klein gewählt: $\varrho_{1,5s} = 2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm (Thomas) und $\varrho_{2p_j} = 7{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm (Mannkopff), $\tau_{2p_j} = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$ sec (Ellet). Aus Dispersions- bzw. Absorptionsmessungen ergibt sich im Zusammenwirken mit artfremden Gasmolekülen (N_2) ein um den Faktor 3 vergrößerter Wirkungsradius $\varrho_{1,5s} = 2{,}7$ cm (Füchtbauer), bei artgleichen Atomen beträgt der Faktor 15 (Schütz). Stöße II. Art ergeben mit artfremden Gasen (H_2) den aus Auslöschungsbeobachtungen ermittelten Radius $\varrho_{2p_2} = 7{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm (Wood und Mohler), artgleiche das Vierfache dieses Wertes (Wood, Mohler). Leider ist das zur Bestimmung der Faktoren für Na vorhandene Versuchsmaterial weniger umfangreich, als es für Hg zur Verfügung stand.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. Main durchgeführt und ist in der Dissertation [1]) des Verfassers enthalten. Auch für diese Untersuchungen stellte Herr Geheimrat Wachsmuth dem Verfasser in dankenswerter Weise die Mittel seines Instituts zur Verfügung, Herr Prof. Gerlach stand als Berater hilfsbereit zur Seite. Die letzte Durcharbeitung hat die Arbeit in den letzten Monaten in Tübingen erfahren. Der Hoshistiftung und dem Elektrophysikausschuß dankt der Verfasser für die zur experimentellen Durchführung der Arbeit gewährte Unterstützung.

Tübingen, den 25. Mai 1926.

---

[1]) Diss. Frankfurt a. Main 1923, ungedruckt.

Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung.

Zweite Mitteilung.

Von **F. Ribbeck.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1926.)

Messungen im Temperaturbereich 20 bis 300°: Abhängigkeit des Zustandes der „irreversiblen" Stähle von der Wärmebehandlung. — Die reversiblen Stähle.

2. Der spezifische Widerstand der Eisen–Nickel-Legierungen im Temperaturbereich — 185 bis 1000°.

Um die folgende Besprechung der Meßergebnisse möglichst übersichtlich zu gestalten, sollen zunächst die Messungen bei mittleren Temperaturen etwas eingehender für sich behandelt und dann erst ein Überblick über das Verhalten bei allen Temperaturen gegeben werden.

A. Messungen bei mittleren Temperaturen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, war es erforderlich, zunächst sämtliche Proben vor den Messungen der gleichen Wärmebehandlung zu unterwerfen. Und zwar wurde angestrebt, die Stähle durch diese Wärmebehandlung dem Gleichgewichtszustand möglichst nahe zu bringen. Aus diesem Grunde wurde einstündiges Glühen bei 800° mit nachfolgender langsamer Abkühlung gewählt. Gleichartigkeit der Wärmebehandlung war hierbei wenigstens insofern erreicht, als die Glühtemperatur für alle Stähle oberhalb der Umwandlungstemperaturen lag. Vollkommen eindeutige Resultate wurden allerdings auch auf diese Weise nicht erhalten. Es zeigte sich nämlich, daß einzelne Stähle bei der Abkühlung von 300° niedrigeren Widerstand hatten, als beim Erwärmen auf diese Temperatur. Auf diese „Anlaßerscheinung" wird an späterer Stelle noch zurückzukommen sein. Wo sie auftrat, wurden die niedrigen durch das Anlassen hervorgebrachten Werte als die dem Gleichgewichtszustand näher kommenden angesehen. In einigen Fällen wurde noch eine zweite Erwärmungskurve aufgenommen, die stets mit der ersten Abkühlungskurve innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmte. Erneute Anlaßwirkung durch die zweite Erwärmung wurde in keinem Falle beobachtet. Bei einem Stahl wurde eine andere Wärmebehandlung angewendet als bei den übrigen. Es war dies der Stahl mit 9,55 Proz. Ni und 0,59 Proz. C. Dieser hatte nach dem lang-

samen Erkalten von 800° eine solche Härte, daß er sich nicht auf der Drehbank bearbeiten ließ. Durch einstündiges Verweilen bei 500° und nachfolgende langsame Abkühlung verlor er seine Härte so weit, daß das Drehen möglich wurde. Auf ein erneutes Ausglühen bei 800° nach dem Drehen wurde verzichtet, da der Stahl sich offenbar dadurch vom Gleichgewichtszustand wieder weiter entfernt hätte.

a) Die irreversiblen Stähle. *α*) Untersuchung der bei 800° geglühten Proben. In den Tabellen 7 bis 17 sind die Versuchsergebnisse an den irreversiblen Nickelstählen mit Nickelgehalten bis zu 29,9 Proz. wiedergegeben. Jede Widerstandsmessung wurde zweimal ausgeführt (siehe S. 898) und aus beiden Zahlen das Mittel gebildet, das unter σ_t in Mikrohm . Zentimeter mitgeteilt ist. Außerdem ist für jede Probe

Tabelle 7. 0 Proz. Ni, 0 Proz. C, $q = 0{,}2870$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ
22	10,2	301	31,5	189	21,02	166	19,35
32	10,62	290	30,12	202	22,12	156	18,55
45	11,4	277	28,02	213	23,07	146	17,82
57	12,1	267	27,97	228	24,25	130	16,7
74	13,1	256	26,87	250	26,35	121	16,1
86	13,8	246	25,97	266	27,75	112	15,42
98	14,55	235	24,97	279	29,15	102	14,8
118	15,9	221	23,75	293	30,4	92	14,2
134	17,0	210	22,75	301	31,25	84	13,6
148	18,02	200	22,0			75	13,15
163	19,0	190	21,2			19	10,05
175	20,0	177	20,17				

Tabelle 8. 5,5 Proz. Ni, 0,09 Proz. C, $q = 0{,}2867$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
28	30,27	296	48,4	237	44,7	142	35,85
49	31,45	281	46,9	252	45,55	133	35,12
68	32,7	265	45,4	263	46,35	123	34,4
80	33,55	254	44,45	284	47,77	113	33,75
100	34,7	240	43,25	296	48,8	101	33,05
114	35,7	228	42,45			93	32,42
134	37,02	212	40,95			81	31,67
150	38,1	191	39,35			70	31,0
168	39,4	173	37,95			57	30,2
183	40,42	163	37,25			43	29,32
205	12,1	151	36,5			24	28,25

der Nickelgehalt Ni, der Kohlenstoffgehalt C und der mittlere Querschnitt q (der mit der Hauptstromstärke durch die Beziehung $i = 10\,q$ verbunden ist) angegeben. Die Länge der Proben betrug stets 10,00 cm.

Tabelle 9. 9,5 Proz. Ni, 0,12 Proz. C, $q = 0{,}2864$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t	t	α_t
20	32,9	301	51,7	151	41,25	105	36,1
27	33,2	290	50,35	159	41,7	97	35,6
32	33,5	277	49,25	171	42,25	87	34,9
39	33,82	270	48,5	175	42,75	79	34,25
45	34,15	262	47,82	188	43,8	66	33,5
53	34,8	250	46,8	201	44,7	20	31,07
60	35,2	239	46,0	213	45,55		
65	35,65	228	45,1	221	46,1		
69	35,8	219	44,35	227	46,5		
74	36,1	210	43,7	233	47,02		
81	36,4	201	42,9	243	47,65		
89	36,9	191	42,12	249	48,15		
99	37,75	181	41,4	259	48,8		
108	38,3	170	40,7	267	49,35		
117	38,9	160	39,85	274	49,9		
124	39,4	132	38,0	282	50,45		
132	39,8	123	37,32	291	51,05		
139	40,45	112	36,6				

Tabelle 10. 9,55 Proz. Ni, 0,59 Proz. C, $q = 0{,}1980$ qcm

Erhitzung		Abkühlung [1])		Erhitzung		Abkühlung [1])	
t	α_t	t	α_t	t	α_t	t	α_t
22	38,3	296	56,3	214	51,52	136	43,12
38	39,7	286	54,92	225	52,25	125	42,35
50	40,4	270	53,62	236	52,8	115	41,65
68	41,6	257	52,47	246	53,5	106	41,02
79	42,37	233	50,52	256	54,1	96	40,4
89	43,0	222	49,6	266	54,7	86	39,6
100	43,5	210	48,77	276	55,1	77	39,07
114	44,5	197	47,65	288	55,85	67	38,3
123	45,15	185	46,75	301	56,67	55	37,7
135	45,85	157	45,95			46	37,0
147	46,75	165	45,3			36	36,32
158	47,5	156	44,6			20	35,4
202	50,6	145	43,8				

[1]) Das Material war, um es auf der Drehbank bearbeitbar zu machen, nach dem Glühen bei 800° und langsamem Erkalten noch einmal eine Stunde bei 550° ausgeglüht worden. Der spezifische Widerstand bei 20° wurde dadurch von 44,7 auf 38,3 Mikrohm . cm erniedrigt.

Tabelle 11. 14,7 Proz. Ni, 0,06 Proz. C, $q = 0{,}2870$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t	t	α_t
22	36,32	305	56,3	220	49,77	163	44,42
34	37,0	293	55,2	248	52,0	152	43,65
54	38,3	284	54,45	261	53,1	141	42,75
66	39,1	273	53,47	273	53,97	132	42,1
84	40,35	262	52,45	292	55,6	121	41,4
100	41,52	247	51,2	305	56,67	102	40,05
114	42,35	236	50,25			91	39,35
129	43,6	224	49,22			81	38,6
152	45,07	211	48,15			71	37,92
162	45,8	202	47,4			61	37,25
171	46,4	192	46,72			42	36,1
184	47,35	182	45,95			22	34,9
205	48,7	172	45,4				

Tabelle 12. 19,2 Proz. Ni, 0,03 Proz. C, $q = 0{,}2870$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		2. Erhitzung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t
22	42,17	290	62,45	24	40,62
32	43,0	276	61,3	37	41,65
40	43,57	262	60,1	49	42,4
54	44,65	244	58,32	61	43,3
65	45,4	232	57,27	77	44,65
73	46,15	220	56,25	88	45,37
87	47,15	208	55,2	106	46,77
96	47,82	194	54,02	117	47,8
107	48,7	182	52,95	129	48,65
120	49,6	171	52,0	146	49,95
131	50,5	161	51,12	156	50,85
145	51,4	150	50,1	173	52,25
153	52,1	140	49,4	189	53,5
163	52,7	130	48,57	202	54,6
172	53,35	122	48,0	225	56,7
183	54,07	111	47,05	240	58,0
193	54,8	101	46,25	246	58,5
203	55,47	92	45,6	259	59,65
215	56,6	83	44,85	269	60,7
225	57,2	72	44,1	280	61,55
238	58,3	62	43,45	291	62,55
245	58,7	52	42,52	301	63,45
254	59,45	41	41,75	21	40,3
263	60,2	24	40,62		
275	61.35				
286	62,3				
297	63,2				

Tabelle 13. 24,5 Proz. Ni, 0,16 Proz. C, $q = 0{,}2831$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
24	80,6	290	97,92	196	92,6	146	89,2
41	81,7	279	97,2	206	93,22	135	88,47
61	83,15	269	96,85	224	94,4	127	87,87
76	84,2	256	95,85	244	95,47	119	87,35
90	85,3	242	95,12	268	96,8	105	86,35
106	86,3	232	94,45	282	97,5	95	85,7
117	87,1	218	93,67	297	98,2	84	84,85
130	88,1	206	93,15	302	98,45	73	83,92
145	89,2	194	92,27			52	82,5
159	90,32	182	91,62			39	81,6
170	90,75	172	90,92			25	80,6
184	91,75	159	90,1				

Tabelle 14. 25 Proz. Ni, 0,07 Proz. C, $q = 0{,}2885$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
25	66,75	277	86,7	186	80,1	136	75,8
34	67,82	264	85,7	198	81,2	126	74,95
54	69,4	249	84,65	205	81,5	115	74,07
76	71,07	229	83,02	219	82,5	106	73,32
93	72,65	216	82,0	229	83,45	94	72,25
105	73,45	203	81,05	240	84,17	82	71,3
117	74,6	190	80,05	251	84,92	76	70,8
129	75,6	180	79,3	264	85,95	65	69,9
142	76,7	170	78,52	274	86,6	56	69,2
153	77,3	160	77,77	287	87,7	45	68,3
175	79,25	145	76,6	302	88,8	25	66,6

Tabelle 15. 27,7 Proz. Ni, 0,31 Proz. C, $q = 0{,}2841$ qcm.

Erhitzung		Erhitzung		Erhitzung		Erhitzung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
20	86,0	105	91,7	184	96,2	248	99,55
29	86,95	118	92,45	196	96,7	258	99,87
48	87,87	132	93,25	207	97,4	272	100,85
61	88,85	148	94,1	215	97,7	292	101,7
75	89,85	162	94,75	226	98,55	304	102,15
93	90,85	174	95,45	238	98,9	28	86,95

Tabelle 16. 29,15 Proz. Ni, 0,18 Proz. C, $q = 0{,}2862$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
24	86,45	293	101,15	173	95,2	144	93,4
37	87,1	281	100,6	181	95,72	138	93,1
52	88,15	269	100,1	191	96,2	127	92,5
63	88,8	252	99,12	206	96,92	119	92,05
84	89,95	240	98,55	215	97,4	110	91,55
91	90,6	230	98,17	225	97,9	99	90,9
104	91,37	214	97,27	233	98,4	89	90,2
115	92,05	205	96,82	247	99,0	81	89,9
126	92,65	191	96,05	257	99,55		
142	93,65	178	95,4	274	100,2		
153	94,1	168	94,9	288	100,85		
164	94,77	158	94,2	300	101,42		

Tabelle 17. 29,9 Proz. Ni, 0,18 Proz. C, $q = 0{,}2795$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
23	86,85	288	101,6	168	95,3	143	95,0
34	87,4	277	100,55	177	95,8	129	93,3
44	88,1	268	100,05	186	96,2	116	92,45
57	88,95	257	99,55	197	96,8	106	91,87
65	89,47	245	99,15	204	97,1	96	91,27
76	90,25	225	98,1	215	97,75	84	90,4
85	90,8	213	97,45	229	98,4	73	90,05
98	91,7	205	97,17	246	99,15	63	89,37
108	92,07	191	96,5	260	100,02	54	88,95
124	93,0	177	95,75	272	100,45	45	88,25
136	93,57	160	94,72	285	101,05		
152	94,45	149	94,3	301	101,9		

Aus den Tabellen geht folgendes hervor:

1. Bei sämtlichen Proben nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur zu. Die untersuchten Nickel-Eisen-Legierungen zeigen also in dieser Beziehung das normale Verhalten abweichend von gewissen Nickel-Chrom-Legierungen, bei denen der Widerstand mit steigender Temperatur in bestimmten Bereichen annähernd konstant bleiben oder selbst abnehmen kann (eine Erscheinung, die auch bei Kupfer-Mangan-Legierungen auftritt und diese zur Herstellung von Präzisionswiderständen geeignet macht).

2. Die Zunahme des spezifischen Widerstandes bei der Erwärmung auf 300° ist bei allen Stählen von gleicher Größenordnung und beträgt im Mittel 0,075 Mikrohm . cm pro Grad.

3. Mit steigendem Nickelgehalt nimmt der Widerstand zuerst stark, dann (zwischen 5 und 20 Proz.) langsamer, dann wieder sehr stark zu und erreicht bei 29,9 Proz. Ni für Zimmertemperatur mehr als das Achtfache des spezifischen Widerstandes von reinem Eisen.

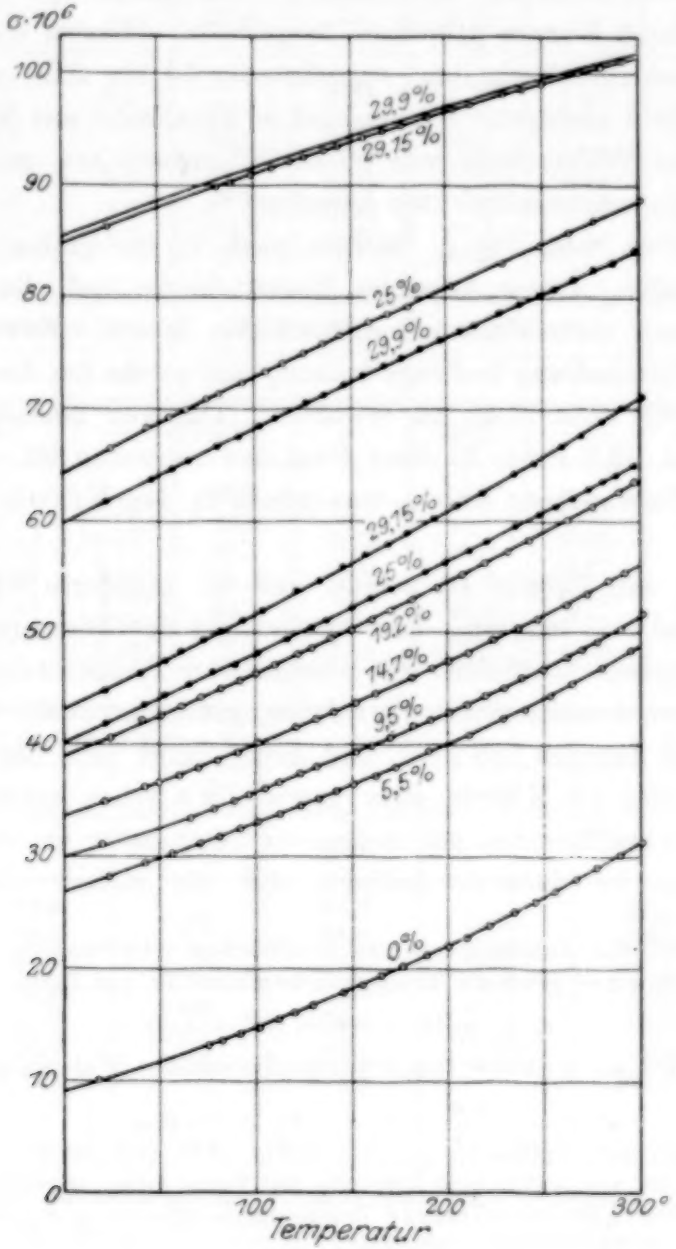


Fig. 5.

4. Die Proben mit höherem Kohlenstoffgehalt zeigen bedeutend höhere Widerstände als die ihnen dem Nickelgehalt nach am nächsten stehenden mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Die Deutung dieses Ver-

haltens ergibt sich aus den später zu gebenden vollsändigen Widerstands-Temperaturkurven.

5. Um über die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei den einzelnen Stählen einen Überblick zu geben, ist in Fig. 5 der spezifische Widerstand der irreversiblen Nickelstähle als Funktion der Temperatur durch Kurven graphisch dargestellt. Hierbei sind die Stähle mit hohen Kohlenstoffgehalten weggelassen, da sie sich, wie erwähnt, nicht in das Bild einfügen. Ferner sind in Tabelle 18 aus diesen Kurven die spezifischen Widerstände von 50 zu 50° entnommen und daraus die mittleren Temperaturkoeffizienten berechnet [1]).

Die Kurven von Fig. 5, welche nach 2. im großen und ganzen parallel verlaufen, weisen keinerlei Unstetigkeiten auf, die auf Beginn oder Beendigung einer Umwandlung schließen lassen. Soweit die irreversible [2]) Umwandlung in Frage kommt, sind solche bei der Erwärmung von 20 auf 300° auch nicht zu erwarten. Dagegen machen die Stähle mit 29,15 nnd 29,9 Proz. Ni nach Osmond zwischen 20 und 300° die reversible Umwandlung durch, was jedoch in den Kurven keinen Ausdruck findet.

6. Fig. 5 und Tabelle 18 zeigen, daß bei niedrigen Nickelgehalten der Widerstand erst langsam, dann stärker mit der Temperatur ansteigt, d. h. der Temperaturkoeffizient mit zunehmender Temperatur größer wird, oder die Kurven konvex gegen die t-Achse gekrümmt sind. Bei größeren Nickelgehalten dagegen (25 Proz. und mehr) zeigt sich das umgekehrte Verhalten, indem die Kurven jetzt gegen die t-Achse konkav sind und die Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur abnehmen. Diese Verschiedenheit ist dadurch bedingt, daß die nickelreicheren Stähle

---

[1]) Läßt sich die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches in der Form

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \cdots)$$

darstellen, so wird als wahrer Temperaturkoeffizient des Widerstandes die Größe

$$\alpha' = \frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = \alpha + 2\beta t + 3\gamma t^2 + \cdots$$

bezeichnet. Er ist also selbst eine Funktion der Temperatur, solange $\beta, \gamma \cdots \lesseqgtr 0$.

Im folgenden wird der mittlere Temperaturkoeffizient angegeben, der durch

$$\alpha_{t_1, t_2} = \frac{1}{\sigma_0} \cdot \frac{\sigma_{t_2} - \sigma_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

definiert und im Grenzfall $t_1 = t_2$ gleich dem wahren Temperaturkoeffizienten ist.

[2]) Bezüglich des Begriffes „reversible“ und irreversible Umwandlung muß auf folgende Literatur verwiesen werden. 1. Osmond, Sur les alliages de fer et de nickel. C. R. **128**, 304, 1889. 2. Guertler. 3. Mars. 4. Dumas.

Tabelle 18.

t	0 Proz. Ni		5,5 Proz. Ni		9,5 Proz. Ni, 0,12 Proz. C		9,55 Proz. Ni, (0,59 Proz.) C	
	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$
20°	10,1	—	27,9	—	31,0	—	35,4	—
0°	8,9	6,1	26,7	2,32	29,9	1,84	34,2	1,81
50	11,6	6,8	29,8	2,40	32,6	2,04	37,3	1,93
100	14,6	8,0	33,0	2,50	35,7	2,24	40,6	2,07
150	18,2	9,0	36,3	2,75	39,1	2,44	44,2	2,22
200	22,2	9,5	40,0	3,02	42,8	2,67	48,0	2,38
250	26,4	10,3	44,0	3,67	46,7	3,04	52,0	2,57
300	31,0		48,9		51,3		56,4	

t	14,7 Proz. Ni		19,2 Proz. Ni		24,5 Proz. Ni		25 Proz. Ni	
	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$
20°	34,7	—	40,3	—	80,2	—	66,0	—
0°	33,7	1,78	39,0	1,79	78,6	0,97	64,2	1,40
50	36,7	1,93	42,5	1,92	82,4	0,92	68,7	1,34
100	39,9	2,10	46,3	2,05	86,0	0,87	72,9	1,28
150	43,5	2,28	50,3	2,15	89,4	0,83	77,0	1,24
200	47,4	2,43	54,5	2,28	92,7	0,76	81,0	1,20
250	51,5	2,61	59,0	2,41	95,6	0,69	84,9	1,16
300	55,9		63,7		98,3		88,6	

t	27,7 Proz. Ni (0,31 Proz. C)		29,15 Proz. Ni		29,9 Proz. Ni	
	σ	$\alpha \cdot 10^2$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$
20°	86,2	—	85,9	—	86,7	—
0°	84,6	0,83	84,7	0,76	85,2	0,78
50	88,1	0,76	88,0	0,72	88,5	0,72
100	91,3	0,70	91,0	0,68	91,6	0,66
150	94,2	0,66	93,9	0,64	94,3	0,62
200	97,0	0,63	96,6	0,59	96,9	0,58
250	99,7	0,57	99,1	0,53	99,4	0,55
300	102,1		101,3		101,8	

sich bei der gewählten Wärmebehandlung in einem anderen Zustand befinden als die nickelärmeren. Nach Osmond[1]) beginnt gerade in der Gegend von 25 Proz. Ni die irreversible Umwandlung (bei der Abkühlung) bei Zimmertemperatur, sodaß die Stähle mit niedrigeren Nickelgehalten sich schon ganz oder teilweise im α-Zustand[2]) befinden (in dem

[1]) A. a. O.

[2]) Bezüglich des Begriffes „α, β, γ-Zustand des Eisens“ muß des beschränkten Raumes wegen ebenfalls auf die oben genannte Literatur verwiesen werden.

sie auch bleiben, wenn sie auf 300° erhitzt werden), während die Stähle mit höheren Nickelgehalten noch ganz im γ-Zustand sind.

β) Untersuchung der durch flüssige Luft zur Umwandlung gebrachten Stähle. Um nun die Stähle mit 25 und mehr Prozent Nickel auch im α-Zustand zu beobachten, wurden diese Stähle einige Minuten in flüssige Luft getaucht und, nachdem sie wieder auf Zimmertemperatur gekommen waren, aufs neue im Ölbad bis 300° untersucht. Dabei zeigten sich bei allen Stählen Anlaßerscheinungen, indem die Widerstände beim Abkühlen niedriger waren als beim Erwärmen. Die zweite Erwärmung stimmte jedoch wieder mit der ersten Abkühlung überein. Der 29,9 proz. Stahl ließ sich zunächst nicht zur Umwandlung bringen. Erst nachdem er bei den Messungen bei hohen Temperaturen

Tabelle 19. 24,5 Proz. Ni.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
22	45,7	299	65,6	191	57,05	159	52,65
31	46,3	287	64,32	203	57,9	145	51,5
49	47,6	277	63,5	214	58,82	132	50,42
61	48,45	265	62,05	230	60,15	119	49,45
72	49,4	253	60,9	261	62,7	112	48,87
86	50,25	239	59,67	277	64,07	86	46,8
101	51,25	227	58,65	298	65,72	74	45,8
119	52,45	211	57,1	27	42,7	61	45,0
134	53,35	195	55,85			46	43,82
150	54,3	183	54,77			22	42,12
168	55,47	171	53,72				

Tabelle 20. 25 Proz. Ni

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
21	43,37	298	65,0	166	53,67	151	52,15
32	44,12	288	64,12	178	54,8	138	51,02
43	44,8	282	63,4	186	55,62	130	50,4
54	45,57	274	62,7	197	56,37	117	49,35
66	46,3	266	62,02	208	57,35	102	48,05
77	47,15	258	61,32	220	58,25	90	47,12
89	47,9	248	60,55	230	59,1	79	46,3
98	48,47	236	59,35	242	60,0	66	45,27
110	49,35	221	58,1	254	61,02	54	44,35
120	50,0	212	57,35	264	62,75	43	43,1
131	50,82	200	56,2	274	62,8	22	41,6
141	51,67	189	55,67	285	63,87		
149	52,3	172	53,9	296	64,82		
157	53,02	161	53,02				

Tabelle 21. 27,7 Proz. Ni, 0,31 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung und Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t
24	55,3	290	74,72	25	51,25
53	57,8	280	73,75	174	63,87
70	58,9	249	71,67	265	72,12
85	60,1	273	69,8	247	70,5
100	61,2	219	67,97	221	68,1
111	61,72	209	67,05	198	66,02
123	62,55	196	65,85	175	63,4
130	63,45	183	64,6	141	60,92
145	63,77	165	62,95	114	58,6
171	65,5	155	62,2	81	55,92
188	66,67	144	61,15	23	50,8
201	67,72	135	60,45		
213	68,67	128	59,82		
238	70,9	117	59,0		
261	72,9	104	57,77		
275	73,8	93	56,7		
294	75,3	83	56,0		
302	75,85	69	54,92		
		54	53,6		
		25	51,25		

Tabelle 22. 29,15 Proz. Ni.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung und Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t
20	48,4	302	71,1	23	44,8
34	49,37	292	70,02	243	63,95
45	50,2	282	68,85	289	69,35
68	52,35	270	67,65	229	63,65
90	54,05	261	66,67	203	61,15
112	55,9	246	65,2	157	56,77
130	57,0	235	64,17	104	51,7
155	58,65	218	62,52	23	45,15
168	59,6	206	61,37		
185	61,0	193	60,15		
212	63,3	180	58,85		
234	65,05	170	57,92		
246	66,17	158	56,9		
267	68,0	146	55,77		
298	70,85	134	54,6		
302	71,1	122	53,7		
		104	52,0		
		94	51,05		
		82	50,0		
		73	49,15		
		62	48,25		
		53	47,52		
		40	46,3		
		23	44,8		

Tabelle 23. 29,9 Proz. Ni, 0,18 Proz. C.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	α_t	t	α_t	t	α_t	t	α_t
22	62,67	299	84,02	168	74,07	147	72,15
30	63,37	287	83,3	177	74,5	138	71,35
40	63,95	277	82,5	188	75,35	127	70,5
49	64,85	266	81,65	199	76,27	112	69,12
60	65,35	258	80,82	210	76,82	104	68,4
69	65,95	248	80,3	220	77,95	93	67,37
77	66,67	238	79,42	227	78,45	80	66,67
87	67,2	227	78,6	235	79,07	66	65,35
98	68,15	216	77,62	244	79,77	58	64,65
110	69,25	208	74,95	254	80,57	47	63,67
117	69,72	198	76,2	264	81,45	24	61,7
125	70,52	188	75,35	273	82,1		
136	71,47	178	74,57	282	82,82		
146	72,27	169	73,95	291	83,42		
157	72,97	156	72,97	300	82,4		

auf 1000° erhitzt war, kam er durch erneute Behandlung mit flüssiger Luft zur unvollständigen Umwandlung.

In den Tabellen 19 bis 23 sind die bei diesen Messungen erhaltenen Werte zusammengestellt. Die zugehörigen Abkühlungskurven sind in Fig. 5 mit Punkten eingezeichnet.

Die erfolgte Umwandlung gibt sich zunächst durch die enorme Erniedrigung der spezifischen Widerstände zu erkennen, die bei 20° auf wenig mehr als die Hälfte ihrer ursprünglichen Beträge herabgedrückt sind. Ferner haben die Stähle jetzt mit Ausnahme des nicht völlig zur Umwandlung gekommenen 29,9 proz., wie zu erwarten war, steigende Temperaturkoeffizienten wie die übrigen im α-Zustand befindlichen Stähle. Die zugehörigen mit Punkten bezeichneten Kurven bilden eine zwanglose Fortsetzung der darunterliegenden mit Kreisen bezeichneten Kurven der nickelärmeren Stähle.

γ) Untersuchung der irreversiblen Stähle während der Umwandlung. Mit den bis jetzt beschriebenen Messungen waren die an den irreversiblen Stählen im Temperaturbereich 20 bis 300° vorzunehmenden Untersuchungen noch nicht erschöpft. Für die Stähle mit 12 bis 25 Proz. Ni beginnt nämlich nach Osmond die irreversible Umwandlung bei der Abkühlung in diesem Temperaturbereich, und auch bei 10 Proz. Ni ist diese Umwandlung bei 300° vermutlich noch im Gange, da sie ja nicht augenblicklich bei konstanter Temperatur, sondern allmählich in einem größeren Temperaturbereich sich vollzieht. Wegen der Irreversibilität der Umwandlung durchlaufen nun die Stähle innerhalb

des Umwandlungsintervalls beim Erwärmen andere Widerstandswerte als beim Abkühlen von einer oberhalb des Umwandlungsbeginns liegenden Temperatur. Bei den auf S. 889—892 und 895—898 mitgeteilten Messungen waren nur die ersteren beim Erwärmen nach vollzogener Umwandlung durchlaufenen Werte zur Beobachtung gekommen, dagegen nicht die bei der Abkühlung von hohen Temperaturen während der Umwandlung durchlaufenen. Um nun bei den in Frage kommenden Stählen auch diese Werte der Messung zugänglich zu machen, wurde folgendermaßen verfahren: Die Probe wurde durch Einbringen in einen auf 800° gebrachten elektrischen Ofen schnell erhitzt, bis zum Verschwinden der Glut an der Luft abgekühlt und dann in das auf 300° erwärmte Ölbad getaucht, in dem dann die spezifischen Widerstände bei der weiteren Abkühlung gemessen wurden. Das Verfahren war zwar in zweierlei Hinsicht nicht ganz einwandfrei. Denn erstens trat durch die Berührung der glühenden Proben mit der Luft Oxydation ein, und zweitens war nicht ausgeschlossen, daß die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit vor der Umwandlung den Verlauf der Umwandlung beeinflußte. Beide Übelstände hätten sich durch Zuhilfenahme des Stickstoffofens zwar verringern, aber doch nicht ganz ausschalten lassen. Übrigens betrugen die durch die Oxydation eintretenden Querschnittsänderungen nur 2 bis 3 Prom. Ferner war ein stärkerer Einfluß der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit, wie die späteren

Tabelle 24. 9,5 Proz. Ni.

t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
300	55,62	217	47,35	108	38,15
286	54,32	200	45,5	88	36,67
277	53,35	184	44,2	73	35,67
268	52,42	172	43,12	60	35,0
260	51,6	158	42,0	46	34,52
248	50,42	150	41,3	20	33,35
236	49,32	133	39,95		
227	48,35	119	38,87		

Tabelle 25. 9,55 Proz. Ni, 0,59 Proz. C.

t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
287	89,35	174	74,4	86	56,95
272	87,72	158	72,2	71	54,45
261	86,35	147	70,7	63	52,5
244	84,25	135	68,2	49	50,8
222	81,15	120	65,85	24	47,3
203	78,4	110	63,1		
191	77,2	99	59,85		

Tabelle 26. 14,7 Proz. Ni.

t	α_t	t	α_t	t	α_t
301	91.22	194	61,55	93	43,0
289	89,85	183	57,55	83	41,65
273	87,2	174	54,95	68	40,9
261	85,8	163	52,4	59	39,6
251	84,1	151	50,95	49	38,85
239	78,85	138	48,7	41	38,4
229	74,4	123	46,6	23	36,92
215	67,15	111	45,37		
204	64,6	100	44,0		

Tabelle 27. 19,2 Proz. Ni.

t	α_t	t	α_t	t	α_t
299	95,05	155	85,2	82	56,35
237	91,15	145	84,3	71	53,5
225	90,1	136	83,55	59	50,7
213	88,9	127	80,07	50	47,85
195	87,95	117	74,1	43	47,65
185	87,4	110	69,35	25	42,8
172	86,35	101	65,55		
163	85,85	91	60,0		

Tabelle 28. 25 Proz. Ni.

t	α_t	t	α_t	t	α_t
287	98,65	189	92,9	105	87,25
267	97,85	178	92,15	94	85,5
252	96,9	164	91,15	82	84,2
240	96,2	155	90,7	65	81,3
228	95,55	141	89,6	53	78,7
217	94,7	129	88,9	20	72,8
202	93,67	116	88,0		

Messungen bei hohen Temperaturen ergaben, nur bei dem 9,55 proz. Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt bemerkbar. Aus diesen Gründen wurde auf eine Wiederholung der Versuche verzichtet. Die gemessenen Werte sind in den Tabellen 24 bis 28 zusammengestellt und in Fig. 6 in Kurven aufgetragen.

An den Kurven (Fig. 6) fällt zunächst ihre große Steilheit auf. Sämtliche Kurven sind steiler als die gestrichelt mit eingezeichneten zugehörigen Erwärmungskurven. Bei den Kurven des 14,7 proz., des 19,2 proz. und des 25 proz. Stahls beginnt der steile Abfall jedesmal bei einem ausgeprägten Knickpunkt der Kurve, der nur bei dem 25 proz.

Stahl etwas weniger deutlich ist. Offenbar zeigen diese Knickpunkte den Beginn der irreversiblen Umwandlung an. Bei den beiden Stählen mit 9,5 und 9,55 Proz. Ni fallen die Knickpunkte aus dem hier untersuchten

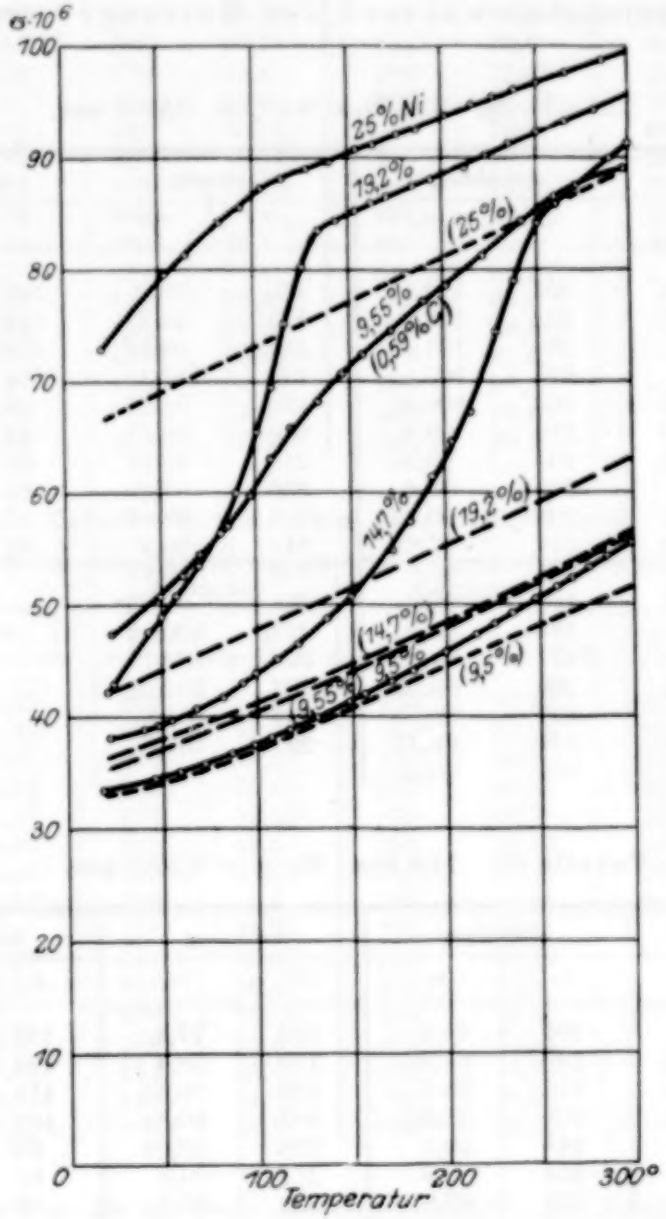


Fig. 6.

Temperaturbereich heraus, da deren Umwandlung bereits bei 400° beginnt. Daß die Umwandlung irreversibel ist, kommt eben dadurch zum Ausdruck, daß die Stähle beim Wiedererwärmen nicht wieder die gleichen Widerstandswerte annehmen, die sie beim Abkühlen durchlaufen haben.

Eine störende Erscheinung war, daß die Stähle mit alleiniger Ausnahme des 19,2 proz. bei Zimmertemperatur nicht wieder zu den gleichen Werten des spezifischen Widerstandes zurückkehrten, die sie nach dem Ausglühen bei 800° gehabt hatten. Offenbar war dies durch die Abkühlungsgeschwindigkeit während der Messungen verursacht, die

Tabelle 29. 35,2 Proz. Ni, $q = 0{,}3901$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	a_t	t	a_t	t	a_t	t	a_t
24	77,05	301	102,15	165	93,2	127	89,5
30	77,75	292	101,8	171	93,75	119	88,55
34	78,3	284	101,45	181	94,52	109	87,5
40	79,1	275	100,95	189	95,1	100	86,55
47	80,07	264	100,45	198	95,95	90	85,47
54	81,05	254	99,9	208	96,75	81	84,47
62	81,97	244	99,37	218	97,37	69	83,0
68	82,8	235	98,8	226	97,95	61	81,95
76	83,57	229	98,42	236	98,67	50	80,3
84	84,62	217	97,65	241	98,9	42	79,4
91	85,5	208	96,9	249	99,52		
100	86,55	198	96,0	258	99,87		
110	87,8	188	95,25	267	100,32		
119	88,8	177	94,45	274	100,72		
129	89,72	169	93,55	284	101,22		
137	90,5	157	92,75	293	101,5		
146	91,45	147	91,45	297	101,8		
153	92,1	136	90,65				

Tabelle 30. 44,6 Proz. Ni, $q = 0{,}3863$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	a_t	t	a_t	t	a_t	t	a_t
25	53,0	291	95,3	166	77,4	132	71,75
35	54,62	280	94,35	172	78,4	124	70,25
46	56,75	274	93,6	179	79,65	115	68,85
54	58,07	259	91,67	187	80,85	104	66,8
64	59,9	249	90,2	196	82,02	90	64,3
75	61,65	238	88,8	215	84,8	82	62,75
85	63,4	229	87,3	224	86,3	72	61,05
93	65,0	222	86,52	232	87,65	64	59,65
100	66,2	216	85,4	244	88,87	56	58,27
108	67,57	208	83,55	253	90,17	47	56,92
116	69,05	195	82,4	263	91,4	41	55,95
125	70,55	185	81,02	274	92,95	34	54,6
135	72,5	176	79,4	287	94,6		
144	73,9	164	77,37	293	95,3		
152	75,15	154	75,72	300	96,3		
159	76,25	142	73,2				

Tabelle 31. 50,3 Proz. Ni. $q = 0{,}2824$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
22	47,67	302	89,05	168	69,1	102	58,8
32	48,87	286	86,7	174	70,0	93	57,5
40	50,12	275	85,2	189	72,45	84	56,15
52	51,8	258	82,72	197	73,52	73	54,6
62	53,15	242	80,25	206	75,0	66	53,45
70	54,42	228	78,15	214	76,1	58	52,4
78	55,55	215	76,15	222	77,4	51	51,55
88	57,05	204	74,45	231	78,6	45	50,55
97	58,35	196	73,1	240	79,8	39	49,6
107	59,9	184	71,42	248	81,25		
115	61,05	171	69,35	257	82,4		
124	62,55	157	67,3	267	83,8		
131	63,6	147	65,65	278	85,5		
141	65,1	136	64,17	287	86,85		
151	66,62	125	62,4	295	88,0		
157	67,52	112	60,45	301	88,9		

Tabelle 32. 56,5 Proz. Ni, $q = 0{,}2816$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
20	40,65	291	77,4	150	57,47	93	49,12
28	41,42	278	75,27	165	59,55	83	48,0
36	42,3	264	73,17	174	60,7	73	46,57
42	43,15	251	71,35	182	61,8	62	46,25
49	43,87	237	69,25	188	62,7	54	44,25
56	44,82	225	67,6	200	64,25	45	43,2
62	45,55	213	65,87	210	65,87	37	42,2
69	46,57	193	62,9	219	67,05	34	41,7
76	47,4	182	61,35	236	69,5		
84	48,32	171	59,85	245	70,47		
96	49,85	161	58,42	253	71,5		
104	51,1	150	56,85	262	72,67		
115	52,5	136	55,0	271	74,15		
125	53,92	124	53,4	282	75,85		
135	55,3	114	51,95	289	77,02		
141	56,22	104	50,6	300	78,35		

etwas größer war als die nach der Glühbehandlung. Infolge der hierin sich kundgebenden Abhängigkeit des Umwandlungsverlaufes von der Abkühlungsgeschwindigkeit lassen sich die Temperaturen, bei denen die Umwandlungen beendigt sind, nicht genau angeben. Vollständig beendigt wurden die Umwandlungen bei manchen Stählen auch durch die sehr langsame Abkühlung nach dem Ausglühen nicht, wie die schon mehrfach erwähnten Anlaßerscheinungen beweisen.

Tabelle 33. 65 Proz. Ni, $q = 0{,}2847$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	a_t	t	a_t	t	a_t	t	a_t
23	31,07	298	64,1	172	47,45	163	46,4
33	31,8	289	63,05	185	49,0	153	45,1
40	32,45	282	62,05	191	49,75	146	44,3
51	33,67	275	61,15	203	51,25	137	43,35
65	35,07	268	60,0	211	52,27	128	42,55
74	36,25	260	59,1	218	53,15	122	41,6
81	36,95	254	58,15	226	54,0	114	40,85
93	38,35	249	57,3	232	54,8	107	39,82
101	39,15	241	56,3	241	55,9	101	39,15
110	40,32	232	55,25	248	57,0	89	37,85
118	41,2	220	53,55	257	58,05	79	36,75
128	42,4	214	52,8	264	59,15	67	35,5
136	43,35	205	51,55	272	60,22	60	34,8
146	44,57	196	50,6	280	61,45	49	33,6
152	45,4	188	49,35	290	62,8	40	32,8
161	46,4	175	47,85	300	64,22	25	31,3

Tabelle 34. 73,8 Proz. Ni, $q = 0{,}2831$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	a_t	t	a_t	t	a_t	t	a_t
26	23,9	294	51,7	171	37,57	127	32,82
38	24,92	281	49,67	180	38,4	118	31,9
52	26,05	260	47,05	195	40,0	111	31,15
64	27,17	247	45,55	204	41,0	101	30,22
72	27,85	233	44,0	212	41,82	91	29,27
79	28,45	221	42,62	227	43,77	80	28,37
93	29,77	208	41,27	236	44,7	71	27,5
99	30,3	195	39,9	243	45,62	60	26,45
107	31,05	186	38,82	253	46,6	49	25,75
113	31,55	177	37,87	261	47,7	38	24,9
133	33,65	170	37,1	277	49,55		
141	34,45	159	36,0	284	50,37		
150	35,32	150	35,07	291	51,17		
162	36,55	140	34,02	299	52,12		

Der Kohlenstoffgehalt der Stähle spielt hier eine ganz wesentliche Rolle, denn einerseits zeigte der Stahl mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt — es war dies der 9,55 proz. Stahl mit 0,59 Proz. C — die Erscheinung in besonders hohem Maße, andererseits war bei dem nur 0,03 proz. C enthaltenden Stahle mit 19,2 proz. Ni nur eine Andeutung davon zu beobachten.

b) Die reversiblen Stähle. Die Tabellen 29 bis 36 enthalten die Messungsergebnisse an den reversiblen Stählen mit mehr als 30 Proz. Ni. In den Kurven der Fig. 7 sind diese Ergebnisse graphisch dargestellt.

Tabelle 35. 85,35 Proz. Ni, $q = 0{,}2829$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
23	17,3	300	38,37	155	26,22	159	25,92
30	17,65	288	37,35	168	27,2	150	25,35
37	18,2	280	36,5	173	27,62	139	24,5
43	18,55	272	35,7	198	29,6	128	23,67
50	18,9	264	34,87	203	29,72	121	23,02
59	19,5	256	34,2	208	30,1	111	22,45
69	20,2	247	33,25	217	30,97	103	21,87
78	20,8	236	32,2	222	31,25	94	21,17
85	21,25	228	31,5	231	32,07	86	20,57
94	21,9	220	30,9	241	32,87	77	20,05
100	22,25	214	30,45	249	33,57	65	19,5
109	22,87	209	29,95	255	34,15	55	18,7
117	25,37	199	29,25	261	34,6	44	18,15
123	23,9	189	28,3	274	35,85	41	17,87
131	24,42	180	27,65	282	36,65		
139	25,05	170	26,75	290	37,52		
147	25,6	165	26,42	299	38,5		

Tabelle 36. 98,17 Proz. Ni, $q = 0{,}2818$ qcm.

Erhitzung		Abkühlung		Erhitzung		Abkühlung	
t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t
18	10,5	299	26,72	156	16,95	135	15,97
27	10,92	290	26,0	170	17,67	125	15,42
35	11,15	282	25,37	180	18,32	114	14,8
45	11,42	271	24,67	193	19,0	104	14,32
51	11,7	260	23,82	203	19,6	96	13,85
58	11,95	252	23,3	211	20,32	87	13,5
63	12,25	244	22,72	220	20,9	78	13,0
71	12,62	233	22,0	230	21,4	67	12,57
86	13,3	224	21,45	241	22,32	59	12,27
93	13,57	215	20,72	253	23,1	50	11,9
100	13,9	201	20,0	250	23,45	45	11,67
108	14,25	194	19,45	269	24,15		
116	14,7	184	18,72	281	25,0		
125	15,22	175	18,32	287	25,52		
133	15,6	163	17,55	294	26,15		
139	15,92	151	16,77	301	26,65		
148	16,37	143	16,4				

Tabelle 37 und Fig. 7 geben eine Übersicht über die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der reversiblen Stähle von 50 zu 50° und die zugehörigen mittleren Temperaturkoeffizienten.

Aus den Tabellen 29 bis 37 und der Fig. 7 ergibt sich folgendes:

1. Auch die reversiblen Stähle haben zwischen 20 und 300° überall normale positive Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 37.

t	35,2 Proz. Ni		44,6 Proz. Ni		50,3 Proz. Ni		56,5 Proz. Ni	
	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$
20°	76,5	—	52,0	—	47,3	—	40,4	—
0°	73,1	2,02	48,6	3,58	44,8	3,08	38,1	3,10
50	80,5	1,70	57,3	3,62	51,7	3,17	44,0	3,41
100	86,7	1,40	66,1	3,66	58,8	3,44	50,5	3,69
150	91,8	1,15	75,0	3,25	66,5	3,48	57,4	3,71
200	96,0	0,92	82,9	2,76	74,3	3,21	64,4	3,73
250	99,4	0,68	89,6	2,72	81,5	3,21	71,5	3,74
300	101,9		96,2		88,7		78,6	

t	65 Proz. Ni		73,8 Proz. Ni		85,35 Proz. Ni		98,17 Proz. Ni	
	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$	σ	$\alpha \cdot 10^3$
20°	30,7	—	23,3	—	17,1	—	10,6	—
0°	29,1	3,06	21,6	4,03	15,9	3,90	9,7	4,3
50	33,5	3,78	25,9	4,21	19,0	4,03	11,8	4,6
100	39,0	3,98	30,5	4,44	22,2	4,40	14,0	5,3
150	44,8	4,12	35,3	4,77	25,7	4,84	16,6	6,0
200	50,8	4,47	40,5	5,34	29,6	5,35	19,5	6,7
250	57,3	4,81	46,3	5,79	33,7	5,97	22,8	7,4
300	64,3		52,5		38,6		26,6	

2. Die spezifischen Widerstände fallen mit steigendem Nickelgehalt bei allen Temperaturen zuerst stark, dann weniger stark ab.

3. Es findet ein allmählicher Übergang von fallenden zu steigenden Temperaturkoeffzienten (also von dem nach unten konkaven zu dem nach unten konvexen Kurventypus) statt. Dazwischen stehen die Stähle mit 44,6 und 50,3 Proz. Ni, die bei 125° bzw. 175° schwache Wendepunkte aufweisen.

4. Die reversible Umwandlung des 35,2 proz. Stahls, welche nach Osmond in der Nähe von 300° stattfindet (während die Umwandlungstemperaturen der übrigen reversiblen Stähle oberhalb von 300° liegen), ist an der Widerstandskurve ebensowenig zu erkennen wie die der Stähle mit 29,15 und 29,9 Proz. Ni (S. 895).

5. Die Zunahme des spezifischen Widerstandes pro Grad ist nicht wie bei den irreversiblen Stählen überall von gleicher Größenordnung, sondern im allgemeinen um so kleiner, je höher der Nickelgehalt ist, so daß die Kurven nicht wie dort annähernd parallel sind, sondern mit zunehmendem Nickelgehalt immer flacher werden. (Nur der 35,2 proz. Stahl

macht in diesem Temperaturgebiet eine Ausnahme.) Trotzdem werden nach der Seite des reinen Nickels die Temperaturkoeffizienten größer, so wie sie bei den irreversiblen Stählen nach der Seite des reinen Eisens

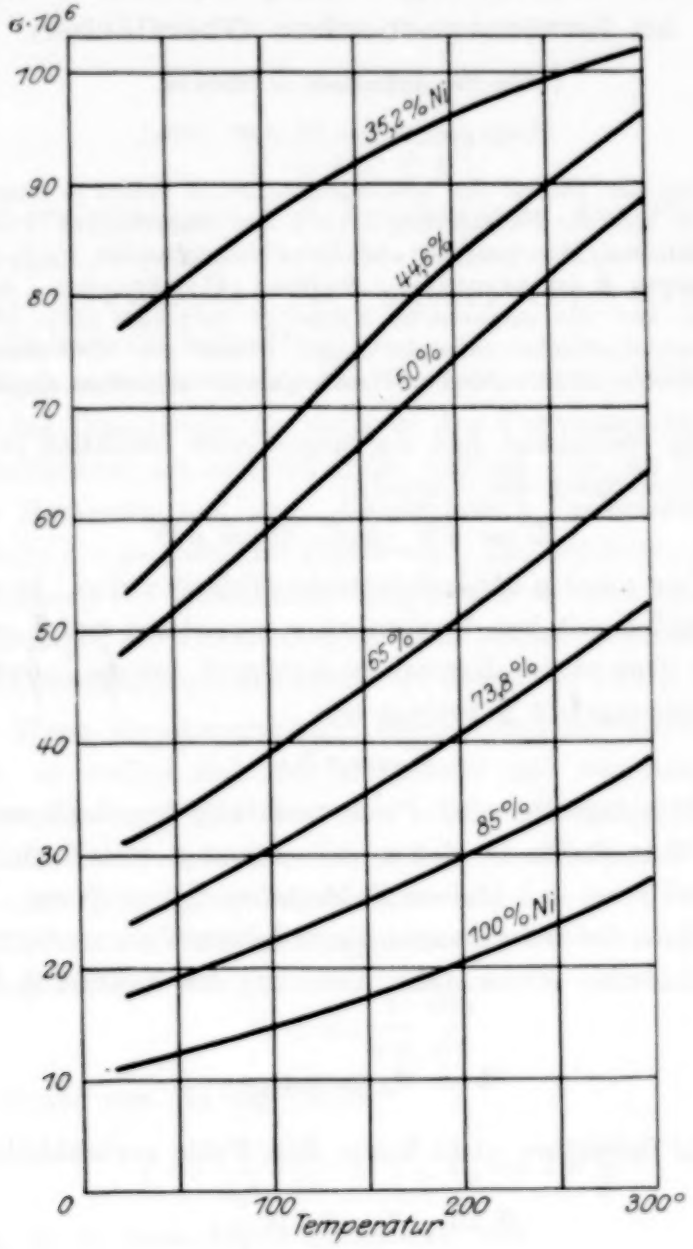


Fig. 7.

größer wurden. Das wird dadurch verursacht, daß die Werte von σ_0, durch welche die Differentialquotienten zu dividieren sind, mit zunehmendem Nickelgehalt in noch stärkerem Maße kleiner werden als diese.

Die Reflexion elektromagnetischer Wellen an ferromagnetischen Oberflächen.

Von **W. Arkadiew** in Moskau.

(Eingegangen am 19. Juli 1926.)

Zur Entwicklung der Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen[1]) wird hier die Verzögerung δ (47) des magnetischen Feldes in ihnen gegen das elektrische, der Quotient aus den Feldamplituden Y_0/N_0 (48) und das Reflexionsvermögen R des magnetischen Mediums (41) abgeleitet. Auch wird hier die elektrische und die magnetische Wärme U berechnet (49), welche sich in 1 cm² der Spiegeloberfläche entwickelt, und daraus der Widerstand der ferromagnetischen Drähte für den Hochfrequenzwechselstrom abgeleitet.

§ 1. Die elektrische und die magnetische Induktion in dem Stoffe wird gewöhnlich durch die Formeln

$$\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E} \quad \text{und} \quad \mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H} \tag{1}$$

ausgedrückt, wo ε und μ die Induktionskoeffizienten sind. Im allgemeinen kann man ε und μ mit dem Buchstaben α bezeichnen und $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ mit $\mathfrak{A}$. Wir erhalten dann einen allgemeinen Ausdruck für die Induktion $\mathfrak{C}$, die durch das Erregungsfeld $\mathfrak{A}$ bedingt ist:

$$\mathfrak{C} = \alpha \mathfrak{A}. \tag{2}$$

Gewöhnlich läßt man bei der Betrachtung der elektromagnetischen Vorgänge in dem Stoffe zu, daß α, d. h. ε und μ, von $\mathfrak{A}$ nicht abhängt; das letztere trifft bei den kleinen Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zu. Die folgenden Ausführungen werden wir unter dieser letzten Voraussetzung aufbauen.

Bei periodischer sinusoidaler Änderung des Vektors $\mathfrak{A}$ können wir setzen

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}. \tag{3}$$

Wenn die Induktion nicht hinter dem Felde zurückbleibt, so ist

$$\mathfrak{C} = \alpha \mathfrak{A}_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Wenn jedoch eine Verzögerung stattfindet, so wird die Induktion durch eine andere Formel ausgedrückt:

$$\mathfrak{C} = \alpha \mathfrak{A}_0 \cos 2\pi \frac{t}{T} + \beta' \mathfrak{A}_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}, \tag{4}$$

---

[1]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913.

wo β' ein Koeffizient ist, der den Verzögerungswinkel der Induktion $\delta_{\mathfrak{E}}$ folgendermaßen bestimmt:

$$\operatorname{tg} \delta_{\mathfrak{E}} = \frac{\beta'}{\alpha}, \tag{5}$$

so daß

$$\mathfrak{E} = r\,\mathfrak{A}_0 \cos\left(2\pi \frac{t}{T} - \delta_{\mathfrak{E}}\right)$$

ist, wo

$$r = \sqrt{\alpha^2 + \beta'^2}. \tag{6}$$

Die Voraussetzung der Verzögerung der Phase der Induktion gegen diejenige der Feldstärke ist die einzige von mir eingeführte Erweiterung der üblichen Voraussetzungen, die Formeln (1) und (2) betreffen[1]).

Sie behält sich alle Rechte vor, da bekannt ist, daß die Induktion sowohl in den Dielektricis als auch in den Ferromagneticis hinter dem Felde zurückbleibt; im ersteren Falle bedingt dies die sogenannte dielektrische Hysteresis und den „dielektrischen Verlustwinkel", und im zweiten Falle die magnetische Hysteresis. Bei schnellen Schwingungen von der Ordnung der molekularen zeigen sich in der Materie die Resonanzerscheinungen der elektrischen und der magnetischen Zentren, welche wieder die Phasendifferenz der Induktion $\mathfrak{E}$ und des Feldes $\mathfrak{A}$ verursachen.

§ 2. Wenn die obenerwähnte Verzögerung der beiden Induktionen stattfindet, so stellen sich der elektrische und der magnetische Verschiebungsstrom im Falle der sinusoidalen Vorgänge durch analoge mathematische Ausdrücke dar, die zur symmetrischen Form der zwei Maxwellschen Grundgleichungen führen.

Die Dichte des Verschiebungsstromes wird bekanntlich durch die Formel ausgedrückt:

$$j = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}.$$

Auf Grund von (4) und (3) ist

$$j = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} + \frac{\beta'}{2T} \mathfrak{A}_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Zieht man (3) in Betracht, so findet man, daß

$$j = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} + \beta\,\mathfrak{A},$$

wo

$$\beta = \frac{\beta'}{2T}.$$

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924.

Vergleicht man den voranstehenden Ausdruck mit demjenigen für die Dichte des elektrischen Stromes in einem unvollständigen Isolator

$$j_e = \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \sigma \mathfrak{E},$$

so bemerken wir, daß β der elektrischen Leitfähigkeit bei elektrischen Vorgängen entspricht. Es behält diese Benennung bei Untersuchung der verzögernden Polarisation in Dielektricis in Wechselfeldern bei. Im Falle von Magnetisierungsvorgängen erhält β die Benennung: magnetische Leitfähigkeit; es wird dann mit ϱ bezeichnet. In diesem Falle erhalten wir für die Dichte des magnetischen Stromes den Ausdruck:

$$j_m = \frac{\mu}{4\pi}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \varrho \mathfrak{H}.$$

Die Maxwellschen Gleichungen nehmen nun folgende Form an:

$$\text{(A)} \quad \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E} = \operatorname{curl} \mathfrak{H},$$

$$\text{(B)} \quad \frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \frac{4\pi\varrho}{c}\mathfrak{H} = -\operatorname{curl} \mathfrak{E}.$$

Der hierzu gehörende Koeffizient σ kann als die Summe von Koeffizienten der „wahren Leitfähigkeit“ und der „Polarisationsleitfähigkeit“, die durch die Verzögerung der Induktion bedingt ist, angesehen werden. Darum erhält man die erste Gleichung bei Dielektricis ohne Verzögerung der Induktion, aber mit wahrer Leitfähigkeit und auch bei Dielektricis ohne jede wahre elektrische Leitfähigkeit, aber mit Verzögerung der Polarisation, sowie auch in solchen, die beide Eigenschaften in sich vereinigen. Da aber keine wahre magnetische Leitfähigkeit existiert, so ergibt sich die zweite Gleichung nur bei Körpern mit verzögernder magnetischer Induktion.

Damit $\sigma = 0$ ist, darf weder eine Verzögerung, noch eine wahre elektrische Leitfähigkeit stattfinden; damit $\varrho = 0$ ist, darf keine Verzögerung der magnetischen Induktion eintreten. Letzteres geschieht in Wirklichkeit immer, außer in den ferromagnetischen Körpern.

Wir sehen daraus, daß der Verlauf des sinusoidalen elektromagnetischen Vorganges in einem homogenen und isotropen Medium mit verzögernder Induktion im allgemeinen durch vier Koeffizienten

$$\varepsilon,\ \sigma,\ \mu \text{ und } \varrho$$

bestimmt wird.

§ 3. Gewöhnlich wird der Vorgang der Feldvorpflanzung in einem isotropen Medium nach Maxwell durch drei Koeffizienten ε, σ und μ

charakterisiert. Hier nimmt man an, daß das isotrope Medium durch vier Koeffizienten und der Vorgang darin durch die symmetrischen Gleichungen (A) und (B) charakterisiert wird.

Differenziert man die Gleichung (A) nach t, so finden wir, daß

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{curl}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}. \tag{7}$$

Wir bilden den Wirbel von (B);

$$\frac{\mu}{c}\operatorname{curl}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \frac{4\pi\varrho}{c}\operatorname{curl}\mathfrak{H} = -\operatorname{curl}\operatorname{curl}\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{E} + \Delta\mathfrak{E};$$

da

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0,$$

so ist

$$\frac{\mu}{c}\operatorname{curl}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \frac{4\pi\varrho}{c}\operatorname{curl}\mathfrak{H} = \Delta\mathfrak{E}.$$

Ziehen wir die Gleichung (A) in Betracht, so finden wir, daß

$$\frac{\mu}{c}\operatorname{curl}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \frac{4\pi\varrho\varepsilon}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{16\pi^2\varrho\sigma}{c^2}\mathfrak{E} = \Delta\mathfrak{E}.$$

Multipliziert man (7) mit $\frac{\mu}{c}$ und setzt man $\frac{\mu}{c}\operatorname{curl}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}$ aus der letzten Gleichung ein, so ergibt sich:

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2}(\sigma\mu + \varepsilon\varrho)\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{16\pi^2\sigma\varrho}{c^2}\mathfrak{E} = \Delta\mathfrak{E}. \tag{8}$$

Wenn die Abhängigkeit von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ von der Zeit so dargestellt wird:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 e^{i\frac{t}{\tau}},$$

wo $\tau = T/2\pi$ ist, so wird

$$\frac{\varepsilon'\mu'}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \Delta\mathfrak{E}$$

und entsprechend

$$\frac{\varepsilon'\mu'}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial t^2} = \Delta\mathfrak{H},$$

wobei

$$\varepsilon' = \varepsilon - i\sigma', \quad \sigma' = 2\sigma T \tag{9}$$

und

$$\mu' = \mu - i\varrho', \quad \varrho' = 2\varrho T. \tag{10}$$

Die letzten zwei Differentialgleichungen sind den Gleichungen der elektromagnetischen Wellen, die sich in den Dielektricis fortpflanzen, ähnlich; nur ist in diesem Falle, wie auch im Medium mit einzelner elektrischer Leitfähigkeit, der reelle Koeffizient bei der Ableitung nach der Zeit durch eine komplexe Zahl ersetzt.

Betrachten wir nun die in der x-Richtung fortschreitende Welle, so können wir schreiben:

$$\frac{\varepsilon' \mu'}{c^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}. \tag{11}$$

Der reelle Teil des Integrals dieser Gleichung

$$Y = Y_0 e^{\frac{i}{\tau}\left[t - \frac{x}{c}(n - ik)\right]} \tag{12}$$

ist die Funktion

$$Y = Y_0 e^{-\frac{2\pi k}{cT} x} \cdot \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{nx}{cT}\right). \tag{13}$$

Hier ist n der Brechungskoeffizient und k der Absorptionskoeffizient. Nimmt man die zweiten Ableitungen aus (12) und setzt sie in (11) ein, so finden wir, daß

$$(n - ik)^2 = \varepsilon' \mu' = (\varepsilon - i\sigma')(\mu - i\varrho'), \tag{14}$$

woraus

$$2n^2 = r_e r_m + \varepsilon \mu - \sigma' \varrho', \tag{15}$$

$$2k^2 = r_e r_m - \varepsilon \mu + \sigma' \varrho', \tag{16}$$

wo

$$r_e = \sqrt{\varepsilon^2 + \sigma'^2} \quad \text{und} \quad r_m = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2}. \tag{17}$$

Hieraus ergeben sich mit Leichtigkeit die Ausdrücke für n und k, welche allen möglichen Fällen entsprechen.

Aus (15) und (16) finden wir für die Metalle bei langen Wellen, wenn ε gegen σ' verschwindet,

$$2n^2 = \sigma' (r_m - \varrho'), \tag{18}$$

$$2k^2 = \sigma' (r_m + \varrho'). \tag{19}$$

Diese Ausdrücke nehmen bei $\varrho' = 0$ folgende Form an:

$$2n^2 = \sigma' \mu, \tag{20}$$

$$2k^2 = \sigma' \mu \tag{21}$$

und führen zu der in der Metalloptik bekannten Formel:

$$n^2 = k^2 = \sigma \mu T.$$

Vergleicht man (18) mit (20), so findet man, daß in den Ausdrücken (18) und (19) statt der gewöhnlichen Permeabilität μ die Binome $r_m \mp \varrho'$ stehen, welche „scheinbare Permeabilität" μ_n und μ_k heißen, so daß

$$2n^2 = \sigma' \mu_n, \tag{22}$$

$$2k^2 = \sigma' \mu_k, \tag{23}$$

wobei

$$\mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho' \quad \text{und} \quad \mu_k = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho'. \tag{24}$$

§ 4. Geht man von den Gleichungen ebener Wellen im Dielektrikum aus:

$$\frac{\varepsilon_0}{c}\frac{\partial Y}{\partial t} = -\frac{\partial N}{\partial x}, \quad \frac{\mu_0}{c}\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial Y}{\partial x}, \tag{25}$$

so erhalten wir durch Elimination von N und Y [vgl. (11)]:

$$\frac{\varepsilon_0 \mu_0}{c^2}\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}, \tag{26}$$

$$\frac{\varepsilon_0 \mu_0}{c^2}\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \tag{27}$$

Die allgemeine Lösung der Gleichung (26) ist

$$Y = f(x - wt) + g(x + wt), \tag{28}$$

wo

$$w = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}. \tag{29}$$

Den Gleichungen (25) und (27) kann man mittels

$$N = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\,[f(x - wt) - g(x + wt)] \tag{30}$$

genügen. Die willkürlichen Funktionen $f(x - wt)$ und $g(x + wt)$ stellen Wellen dar, die sich in der Richtung $+x$ und $-x$ fortpflanzen.

Für eine Welle, welche auf eine zu x senkrechte Ebene fällt, haben wir

$$Y_e = f(x - wt), \qquad N_e = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\, f(x - wt); \tag{31}$$

für eine Welle, die von dieser Ebene reflektiert wird, ergibt sich [1]):

$$Y_r = g(x + wt), \qquad N_r = -\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\, g(x + wt). \tag{32}$$

Betrachten wir jetzt eine Welle, die auf ein Medium mit elektrischer und magnetischer Leitfähigkeit fällt. Dann nehmen die Gleichungen (25) die Form an:

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} Y = -\frac{\partial N}{\partial x}, \tag{33}$$

$$\frac{\mu}{c}\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{4\pi\varrho}{c} N = -\frac{\partial Y}{\partial x}. \tag{34}$$

---

[1]) In meinen Ausführungen halte ich mich an die Darstellungsweise von M. Abraham und A. Föppl, Theorie der Elektrizität, Bd. 1.

Nimmt man für den elektrischen Vektor

$$Y = a e^{i\nu(t-px)} \tag{35}$$

und für den magnetischen

$$N = b e^{i\nu(t-px)} \tag{36}$$

an, wo $p = (n - ik)c$ ist, so werden (35) und (36) den Grundgleichungen (33) und (34) genügen, falls

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}} \tag{37}$$

ist. Jetzt können wir den magnetischen Vektor einer Welle, die in ein Medium eindringt, darstellen durch

$$N = a\sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}}\, e^{i\nu(t-px)}. \tag{38}$$

Da die tangentialen Komponenten der elektrischen und der magnetischen Kraft an der Oberfläche eines Körpers stetig sind, so können wir zwei Gleichungen aufstellen:

$$Y_1 = Y_2, \tag{39}$$

$$N_1 = N_2, \tag{40}$$

welche ausdrücken, daß die Kraft im ersten Medium an der Oberfläche des Körpers der Kraft im zweiten Medium an derselben Oberfläche gleicht.

Bezeichnet man $\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}$ mit q, so können wir in Übereinstimmung mit der Gleichung (31) das elektrische und das magnetische Feld der einfallenden Welle in folgender Form darstellen:

$$Y_e = a' e^{i\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)} \quad \text{und} \quad N_e = q a' e^{i\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)}.$$

Die reflektierte Welle kann übereinstimmend mit (32) dargestellt werden durch

$$Y_r = -a'' e^{i\nu\left(t+\frac{x}{c}\right)} \quad \text{und} \quad N_r = q a'' e^{i\nu\left(t+\frac{x}{c}\right)}.$$

Die in den Körper eindringende Welle wird nach (35) und (38) folgende Form annehmen:

$$Y_d = a e^{i\nu(t-px)} \quad \text{und} \quad N_d = a\sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}}\, e^{i\nu(t-px)}.$$

Auf Grund von (39) finden wir, daß $Y_e + Y_r = Y_d$ und, laut (40), daß $N_e + N_r = N_d$; an der Oberfläche ist $x = 0$ und darum wird

$$a' - a'' = a,$$

$$q a' + q a'' = a\sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}}.$$

Aus den letzten beiden Gleichungen finden wir, daß

$$a' = \frac{a}{2}\left(\frac{1}{q}\sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}} + 1\right)$$

und

$$a'' = \frac{a}{2}\left(\frac{1}{q}\sqrt{\frac{\varepsilon'}{\mu'}} - 1\right).$$

Der Koeffizient der Reflexion der Energie ist $R = \frac{|a''|^2}{|a'|^2}$, deshalb

$$R = \frac{\left|\frac{n - ik}{\mu - i\varrho'} - q\right|^2}{\left|\frac{n - ik}{\mu - i\varrho'} + q\right|^2},$$

woher

$$R = \frac{(n - q\mu)^2 + (k - q\varrho')^2}{(n + q\mu)^2 + (k + q\varrho')^2}. \tag{41}$$

Zu dieser Formel kommt man sehr einfach, wenn man, wie es hier geschah, die Beziehung $\sqrt{\varepsilon'/\mu'} = (n - ik)/\mu'$ ausnutzt. Macht man die Berechnung jedoch nur mit ε' und μ', indem man $q = 1$ annimmt, so erhält man die früher von mir mitgeteilte Formel[1]):

$$R = \frac{r_e + r_m - 2\sqrt{n^2 + \varrho'\sigma'}}{r_e + r_m + 2\sqrt{n^2 + \varrho'\sigma'}}. \tag{42}$$

Aus (41) ergeben sich mit Leichtigkeit die bekannten Ausdrücke für nichtmagnetische absorbierende Körper, wenn man $q = 1$, $\mu = 1$ und $\varrho' = 0$ setzt. Für durchsichtige Körper nehmen wir noch $k = 0$ an und erhalten dann die bekannte Formel von Fresnel.

Im Bereich eines Spektrums, welches hinter den langen Wärmewellen liegt, ist σ' für Metalle gegen ε und ϱ' sehr groß; dann ist $r_e = \sigma'$ und wir haben

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}. \tag{43}$$

§ 5. Laut den Gleichungen (35), (36) und (37) pflanzt sich im Innern des Mediums die magnetische Welle und die elektrische Welle fort:

$$\left.\begin{aligned} N &= b\,e^{i\nu(t - px)}, \\ Y &= b\sqrt{\frac{\mu'}{\varepsilon'}}\,e^{i\nu(t - px)}. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

[1]) W. Arkadiew, Magnetische Spektroskopie, S. 24, 1924 (russisch); ZS. f. Phys. **27**, 51, 1924.

Wir können $\sqrt{\frac{\mu'}{\varepsilon'}}$ in der Form $Me^{i\delta}$ darstellen, wo der Modul $M = \sqrt{\frac{r_m}{r_e}}$ ist, und der Phasenunterschied δ des elektrischen und magnetischen Feldes im magnetisch leitenden Medium aus der Gleichung:

$$\operatorname{tg}\delta = \sqrt{\frac{n^2 - \varepsilon\mu}{k^2 + \varepsilon\mu}} = \sqrt{\frac{k^2 - \varrho'\sigma'}{n^2 + \varrho'\sigma'}} = \frac{n\sigma' - k\varepsilon}{k\sigma' + n\varepsilon} \tag{45}$$

bestimmt wird.

Den Ausdruck für $\operatorname{tg}\delta$ erhält man in irrationaler Form, wenn man bei Berechnung von M und δ setzt:

$$\sqrt{\frac{\mu'}{\varepsilon'}} = A + iB.$$

Nutzt man jedoch die Beziehung $\varepsilon'\mu' = (n - ik)^2$ aus, und setzt man

$$\frac{n - ik}{\varepsilon'} = A + iB,$$

so erhält man für $\operatorname{tg}\delta$ einen rationellen Bruchausdruck. Nun können wir Y folgendermaßen darstellen:

$$Y = b\sqrt{\frac{r_m}{r_e}}\, e^{i[\nu(t - px) + \delta]}. \tag{46}$$

Das weist darauf hin, daß in einem ferromagnetischen Medium das magnetische Feld hinter dem elektrischen um den Winkel δ zurückbleibt; in Metallen ohne magnetische Leitfähigkeit ist $\varrho' = 0$ und $k = n$, und deshalb $\delta = 45^0$. Für ferromagnetische Metalle erhalten wir, wenn $\varepsilon\mu$ gegen n^2 und k^2 verschwindet,

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{n}{k} = \sqrt{\frac{\mu_n}{\mu_k}}. \tag{47}$$

Aus (46) können wir noch das Verhältnis der Amplituden der elektrischen und der magnetischen Wellen erhalten:

$$\frac{Y_0}{N_0} = \sqrt{\frac{r_m}{r_e}}. \tag{48}$$

§ 6. Die Formel (43) kann man noch anschaulicher erhalten, wenn man b als reell annimmt.

Aus der Theorie und dem Versuch ist bekannt, daß bei der Reflexion der Hertzschen Wellen von einer Metalloberfläche bei letzteren sich immer die Knoten der elektrischen und die Bäuche der magnetischen Kraft bilden. An der Oberfläche ist die Amplitude des magnetischen Feldes diesseits und jenseits der Grenzebene nach der Formel (36) gleich b;

die einfallende Welle hat die Amplitude $b/2$. Ihre Energie auf 1 cm² in der Sekunde wird sein:

$$U_e = c\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\,\frac{b^2}{4.8\pi}.$$

Die sich in einer Sekunde auf 1 cm² der Metalloberfläche entwickelnde Wärme in einer Schicht von der Dicke dx ist

$$\sigma Y_E^2 dx \quad \text{und} \quad \varrho N_E^2 dx,$$

wo Y_E und N_E die effektiven Werte der Feldstärke in der Schicht dx sind, d. h. die Feldamplitude, geteilt durch $\sqrt{2}$. Aus (44) und (48) folgt, daß

$$N_E = \frac{b}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad Y_E = \frac{b}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{r_m}{r_e}}.$$

Die Abnahme des Quadrats der Amplitude mit x wird in der Form $e^{-\frac{4\pi k}{cT}\cdot x}$ dargestellt. Die Wärme, die sich in der ganzen von der Welle durchdrungenen Dicke des Mediums entwickelt, ist

$$U = \frac{b^2}{2}\left(\frac{r_m}{r_e}\sigma + \varrho\right)\int_0^\infty e^{-\frac{4\pi k}{cT}x}\,dx$$

oder

$$U = \frac{b^2 cT}{8\pi k r_e}(r_m\sigma + r_e\varrho).$$

Bringt man $2T$ in Klammern, so finden wir, daß

$$U = \frac{cb^2(r_m\sigma' + r_e\varrho')}{16\pi k r_e}.$$

Da $r_e = \sigma'$ und da $r_m + \varrho' = \mu_k$ ist, erhalten wir

$$U = \frac{cb^2\sqrt{\mu_k}}{16\pi\sqrt{\sigma T}}. \tag{49}$$

Diese Energie, welche in den Körper eindringt und von ihm absorbiert wird, kehrt bei der Reflexion nicht zurück; deshalb ist

$$R = (U_e - U)/U_e$$

oder

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}.$$

So erhalten wir die frühere Formel (43)[1]). Man kann sie folgenderweise interpretieren.

[1]) Bei $\varepsilon_0 = \mu_0 = 1$ und bei $\varrho = 0$, wenn $\mu_k = \mu$ ist, nimmt der Ausdruck (43) die Form $R = 1 - 2\sqrt{\mu/\sigma T}$ an. In dieser Form erscheint sie bei P. Drude, Physik des Äthers, und bei M. Abraham. In einer Reihe anderer Werke ist die Ausführung unrichtig und μ steht im Nenner.

Die Stromstärke in einem Spiegelstreifen von 1 cm Breite ist

$$J = \int_0^\infty \sigma Y \, dx.$$

Nach (46) finden wir, daß

$$J = \sigma b \sqrt{\frac{r_m}{r_e}} \int_0^\infty e^{i[\nu(t - px) + \vartheta]} dx$$

oder

$$J = -\frac{c \sigma b}{\nu(n - ik)} \sqrt{\frac{r_m}{r_e}} e^{i(\nu t + \vartheta)}.$$

Da $n^2 + k^2 = r_e r_m$ ist, so finden wir die Amplitude des elektrischen Stromes gleich $\frac{bc}{4\pi}$ und für dessen effektiven Wert

$$J_E = \frac{bc}{4\pi\sqrt{2}}.$$

Ziehen wir in Betracht, daß $U = J_E^2 . W$ ist, wo W den Widerstand bezeichnet, so finden wir auf Grund von (49), daß der Widerstand der Oberfläche des ebenen Spiegels von 1 cm Breite und 1 cm Länge für den Wechselstrom von der Frequenz der einfallenden Strahlung

$$W = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}} \tag{50}$$

ist.

Nunmehr können wir die von uns erhaltene Formel (43) folgendermaßen darstellen:

$$R = 1 - \frac{c W}{\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}, \tag{51}$$

was für einen Spiegel, der sich im leeren Raume befindet, ergibt

$$R = 1 - \frac{c}{\pi} W. \tag{52}$$

Das heißt, daß die Absorption bei der Reflexion an Metalloberflächen dem c/π-fachen Werte des Hochfrequenzwiderstandes von 1 cm² der spiegelnden Oberfläche gleich ist. Das Emissionsvermögen der Metalle für die Wellen der gegebenen Periode ist diesem Widerstande proportional.

Der Absorptionsexponent $k' = \frac{2\pi k}{\lambda}$ und der Brechungskoeffizient n für die Hertzschen Wellen, die in das Metall eindringen [siehe (18)], sind

außerordentlich groß, weswegen die Welle im Metall $\lambda' = \frac{\lambda}{n}$ sehr kurz ist und in eine Schicht von geringer Dicke eindringt. Ihre Amplitude fällt bis zu $\frac{1}{e}$ in der Tiefe $z' = \frac{1}{k'}$. Ebenso schnell vermindert sich mit der Tiefe auch die Amplitude der Dichte des Stromes J, der oben berechnet wurde.

§ 7. Wenn in einem hochfrequenten elektrischen Wechselfeld der Welle λ sich ein ihm paralleler, unendlich langer, gerader Metalldraht befindet, dessen Halbmesser b viel kleiner als λ ist, so wird der Draht von allen Seiten von einem gleichartigen Felde umgeben; wenn der Radius des Drahtes bedeutend größer als z' und λ' ist, so fallen die Bedingungen der Wellenbildung im Draht mit den untersuchten Bedingungen im Spiegel zusammen; die Linien der magnetischen Ströme sind in sich geschlossen, haben folglich keine freien Enden, ebenso wie die Linien der elektrischen Ströme, welche ins Unendliche fortlaufen. Auf Grund des vorher Gesagten können wir leicht den Wechselstromwiderstand in dem Falle berechnen, wenn

$$\frac{b}{2z'} = \varkappa$$

sehr groß ist; (50) gibt den Widerstand W eines Spiegelstreifens von 1 cm Breite; da die Metallschicht, die vom Strome durchflossen wird, von derselben Dicke ist, so ist der Widerstand w' des Drahtes $2\pi b$-mal kleiner, weswegen

$$w' = \frac{W}{2\pi b} \text{ elektrost. CGS.}$$

Führt man elektromagnetische Einheiten ein, so erhalten wir

$$w' = \frac{1}{b}\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma_m T}}. \tag{53}$$

Zieht man die magnetische Leitfähigkeit nicht in Betracht, so wird $\varrho = \varrho' = 0$ und $\mu_k = \mu$ sein. Dann ist für 1 cm der Drahtlänge

$$w' = \frac{1}{b}\sqrt{\frac{\mu}{\sigma_m T}}.$$

Das ist die bekannte Stephan-Rayleighsche Formel, die für große $\varkappa$ gilt.

Moskau, Magnetometr. Labor. d. El. Prüfungs-Inst., Januar 1926.

Die Zerstreuung des Lichtes an kleinen Kugeln.

Von **Hans Blumer** in Baden (Schweiz).

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1926.)

Es werden auf Grund der älteren und neueren Literatur die einzelnen Zerstreuungsfunktionen des Lichtes an Kugeln kritisch untersucht. Die Intensitäten werden nach der reinen Beugungstheorie und den Gesetzen der Reflexion und Refraktion verglichen mit den Resultaten der exakten elektromagnetischen Theorie. Es ergibt sich ein vom Zerstreuungswinkel und von der Kugelgröße abhängiger Zusatzsummand, der zu erklären versucht wird. Für undurchsichtige Kugeln ergab ein Vergleich der Intensitäten berechnet nach der diffusen Lichtzerstreuungstheorie und der exakten Theorie keinen wesentlichen Zusammenhang.

I. Einleitung.

1. Wenn paralleles, unpolarisiertes Licht der Intensität J_0 auf ein homogenes Kügelchen fällt, so erleidet es eine Zerstreuung. Wir fragen nach der Intensität des zerstreuten Lichtes in Abhängigkeit des Zerstreuungswinkels γ, des Kugelradius ϱ, der Wellenlänge λ des Lichtes (im Vakuum) und des Brechungsexponenten m der Kugel und m_0 des umgebenden Mediums (in der Regel $m_0 = 1$). Die Intensität ist eine Funktion der vier Parameter ϱ, λ, γ, m/m_0, also:

$$J = J_0 \, G \, (\lambda, \varrho, m/m_0, \gamma).$$

Nach Gruner[1]) nennt man G die Zertreuungsfunktion. Es wird im folgenden unsere Aufgabe sein, diese Zerstreungsfunktion kritisch zu untersuchen. Sie kann elementar als Resultante von Reflexion, Refraktion und Diffraktion betrachtet werden; exakt kann sie aus den Maxwellschen elektromagnetischen Feldgleichungen hergeleitet werden, wie dies von Mie, Debye und Bromwich, in gewissen Fällen auch von Thomson und Gans getan wurde (siehe Abschnitt II).

2. Unter bloßer Berücksichtigung der Reflexion und Refraktion ist das Problem mehr oder weniger unvollständig von mehreren Autoren behandelt worden.

---

[1]) P. Gruner, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **8**, 120, 1919.

Clausius[1]) berechnet die zweimalige Brechung an einer Wasserkugel.

Roth[2]) untersucht die Lichtintensität, die ein parallel auf ein Kügelchen einfallendes Lichtstrahlenbündel auf einer konzentrischen Hohlkugel erzeugt. Er definiert die Divergenz als Verhältnis des Stückes der Oberfläche der Hohlkugel, die vom Licht des Tropfens beschienen wird, zum senkrechten Querschnitt des parallelen Lichtbündels, bevor es zum Tropfen gelangt. Er berechnet die Divergenz für einmalige Reflexion und zweimalige Brechung, ferner die einmalige innere Reflexion.

Richarz[3]) untersucht die Reflexion an der Vorderseite eines Wassertröpfchens und die Divergenz eines parallel auf eine Kugel fallenden Lichtbündels bei Reflexion auf der Hinterfläche.

Mierdel[4]) gibt die Intensität des an einer Kugel von der Hinterseite nach vorn reflektierten Lichtes.

Mecke[5]) berechnet Intensität und Phasendifferenz des an einer durchsichtigen Kugel einmal reflektierten und zweimal gebrochenen Lichtes.

Shoulejkin[6]) gibt nach den Fresnelschen Formeln die Intensität des einmal an der Kugeloberfläche reflektierten und zweimal gebrochenen Lichtes.

Brücke[7]) gibt schon früher wesentlich dasselbe wie Shoulejkin.

Wir gehen des weiteren nicht auf alle diese zum Teil sehr mangelhaften Berechnungen ein.

3. Am genauesten hat Wiener[8]) die Gesetze der Reflexion und Refraktion auf eine Wasserkugel ($m = 4/3$, $m_0 = 1$) angewendet unter Berücksichtigung einer fünffachen Reflexion und Refraktion.

---

[1]) R. Clausius, Pogg. Ann. **76**, 161, 1849.

[2]) F. Roth, Über die Divergenz des Lichtes, Programmschrift der Realschule zu Groß-Umstadt 1875. Meteorol. ZS. **2**, 55, 1885.

[3]) F. Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Förd. d. ges. Naturwiss. zu Marburg, Nr. 1, S. 1, 1912; Meteorol. ZS. **25**, 19, 1908.

[4]) F. Mierdel, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **8**, 95, 1919.

[5]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **61**, 471, 1920; **62**, 623, 1920; **65**, 257, 1921.

[6]) W. Shoulejkin, Phil. Mag. (6) **48**, 307, 1924.

[7]) E. Brücke, Pogg. Ann. **83**, 363, 1853.

[8]) Chr. Wiener, Abh. d. Kaiser-Leopold.-Carol. Deutsch. Akad. d. Naturf. **73**, 1907 (1. Teil) und **91**, 1909 (2. Teil).

Die einfallende Intensität J_0 sei unpolarisiert, also ergibt sich für jede polarisierte Komponente $\frac{J_0}{2}$. ϱ sei der Radius des Tropfens, r der Abstand des Kügelchens vom betrachtenden Auge. Es sei ferner noch $r \geqq \varrho$. x sei der Inzidenzwinkel, y der Brechungswinkel, γ der Zerstreuungswinkel. Der Exponent (n) bedeute die Anzahl der Reflexionen an der Kugel. Der Index 1 soll für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht und der Index 2 für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht gelten. Die Helligkeit einer polarisierten Komponente ist dann gegeben durch

$$J^{(n)} = J_0 \frac{\varrho^2}{r^2} l^{(n)},$$

wo

$$l^{(n)} = \frac{1}{4} \frac{\sin 2x}{\sin \varphi^{(n)}} \frac{dx}{d\varphi^{(n)}} G^{n-2} (1 - G)^2, \quad m = \frac{\sin x}{\sin y} = m',$$

$$\varphi^{(n)} = 2(x - y) + (n - 2)(\pi - 2y) = \pi - \gamma^{(n)},$$

$$\frac{d\varphi^{(n)}}{dx} = 2 - 2\frac{dy}{dx} - 2(n - 2)\frac{dy}{dx},$$

$$G \begin{cases} G_1 = \dfrac{\sin^2 (x - y)}{\sin^2 (x + y)} \\ G_2 = \dfrac{\operatorname{tg}^2 (x - y)}{\operatorname{tg}^2 (x + y)} \end{cases}$$ nach den Fresnelschen Formeln.

Wiener gibt nun l sowohl für natürliches wie für polarisiertes Licht. Es ist ferner

$$l_1 = \sum_1^n l_1^{(n)}, \quad l_2 = \sum_1^n l_2^{(n)} \quad \text{und} \quad l = l_1 + l_2.$$

Bei einmaliger Reflexion ergibt sich die Intensität J_1 im Abstand r:

$$J_1 = \frac{J_0}{2} \frac{\varrho^2}{4r^2} G_1.$$

Für $\gamma = 0^0$ ist $G_1 = G_2 = 0{,}0204$.

Nach der oben gegebenen Beziehung für n-fache Reflexion ergibt sich für $n = 1$:

$$J_1 = J_0 \frac{\varrho^2}{r^2} l_1^1.$$

Wiener[1]) gibt auf S. 106/107 den Wert für $\gamma = 0^0$: $l_1^1 = 0{,}003$. Durch Vergleich folgt:

$$\frac{1}{8} G_1 = l_1^1 K_W.$$

wo K_W = Wienersche Konstante. Es folgt dafür der Wert

$$K_W = 0{,}85.$$

Setzt man

$$J = \frac{J_0}{r^2} \Gamma_W,$$

so ist der Zerstreuungskoeffizient

$$\Gamma_W = K_W l \varrho^2.$$

Dadurch erhält man nun vergleichbare Intensitätswerte.

Die folgende Tabelle ist der Wienerschen Abhandlung entnommen.

γ	l_1	l_2	l
0^0	0,051	0,051	0,102
10	0,053	0,048	0,101
20	0,053	0,041	0,094
30	0,051	0,033	0,084
45	0,050	0,009	0,059
60	0,017	0,003	0,020
70	0,009	0,002	0,011
80	0,005	0,001	0,006
90	0,006	0,001	0,007
100	0,008	0,000	0,008
110	0,016	0,015	0,031
120	0,048	0,064	0,112
135	0,184	0,224	0,408
150	0,556	0,609	1,165
160	1,031	1,076	2,107
170	1,682	1,690	3,372
180	2,043	2,043	4,086

Aus der Polarkoordinatendarstellung von $i = \frac{l}{\pi}$ in Fig. 1 (1) geht hervor, daß $i = \frac{l}{\pi}$ mit wachsendem γ langsam abnimmt, um etwa bei 90^0 ein Minimum zu erreichen und dann auf einmal rasch zuzunehmen bis zu $\gamma = 180^0$. Die Darstellung in Polarkoordinaten zeigt deutlich die nach allen Richtungen verschiedene Zerstreuung der gesamten einfallenden Lichtstrahlen infolge der verschiedenen Reflexionen und

[1]) Chr. Wiener, 1. Teil, l. c.

Brechungen. Der größte Teil des Lichtes wird nach hinten zerstreut. und zwar haben nach den Wienerschen Berechnungen die von der Kugel zweimal gebrochenen Strahlen daran den größten Anteil.

Mecke[1]) addiert die einzelnen Werte der Intensitäten auf der Vorderseite, dann auf der Rückseite und findet, daß die nach vorn reflektierte Lichtmenge 7,25 Proz. und die nach hinten reflektierte Lichtmenge 92,75 Proz. des gesamten einfallenden Lichtes beträgt.

4. Andere Beziehungen ergeben die diffuse Reflexion an undurchsichtigen Kugeln nach dem bekannten Lambertschen Gesetz. Das Lambertsche Grundgesetz[2]) gibt einen Ausdruck für die gesamte diffuse Lichtmenge, welche ein Flächenelement bei diffuser Reflexion aussendet; dieselbe ist dem Kosinus des Emanationswinkels proportional. Es wird

$$d q_1 = J_0 d s \cos i \cos \varepsilon,$$

worin $d q$ die Lichtmenge bedeutet, die dieses Flächenelement unter einem Winkel ε aussendet. Lommel[3]) und Seeliger[4]) behandeln die diffuse Reflexion als eine Zerstreuung im Innern des Körpers und gelangen zu dem Gesetz:

$$d q_2 = J_0 d s \frac{\cos i \cos \varepsilon}{\cos i + \cos \varepsilon}.$$

Die Intensität J des Lichtes, welches eine mit der Intensität J_0 beleuchtete Kugel mit dem Radius ϱ nach diffuser Reflexion in der Richtung γ aussendet, ist dann unter Zugrundelegung der beiden Beleuchtungsgesetze gegeben:

nach Lambert durch $J = J_0 C \Phi(\gamma)$,

nach Lommel-Seeliger durch $J = J_0 C' \Phi'(\gamma)$.

Darin bedeuten:

$$C = \frac{2}{3} \mu \frac{\varrho^2}{\pi r^2}, \quad C' = \frac{\mu}{2} \frac{\varrho^2}{r^2},$$

$$\Phi(\gamma) = \sin \gamma + (\pi - \gamma) \cos \gamma, \quad \Phi'(\gamma) = 1 - \frac{\sin^2 \gamma/2}{\cos \gamma/2} \log \operatorname{ctg} \frac{\gamma}{4}.$$

---

[1]) R. Mecke, l. c.

[2]) Lambert, Photometria, Augsburg 1760.

[3]) Lommel, Wied. Ann. **36**, 473, 1889.

[4]) H. Seeliger, Abh. d. Math.-phys. Kl. d. Bayr. Akad. d. Wiss. **18**, 1, 1885; **16**, 406, 1888.

Über die Albedo μ müssen willkürliche Annahmen gemacht werden ($\mu = 1, {}^1/_2, {}^1/_{10}, {}^1/_{1000}$).

Führt man die Zerstreuungskoeffizienten ein, so ist

$$J = \frac{J_0}{r^2}\,\Gamma_L, \qquad \Gamma_L = \frac{2}{3}\,\frac{\mu}{\pi}\,\varrho^2\,\Phi(\gamma).$$

Die den Intensitäten des diffus reflektierten Lichtes proportionalen Zerstreuungsfunktionen $\Phi(\gamma)$ und $\Phi'(\gamma)$ sind durch folgende Tabelle gegeben:

γ	$\Phi(\gamma)$	$\Phi'(\gamma)$	γ	$\Phi(\gamma)$	$\Phi'(\gamma)$
0^0	3,1416	1,0000	100^0	1,2272	0,3035
10	3,0957	0,9761	110	1,3575	0,2363
20	2,9461	0,9254	120	1,3896	0,1760
30	2,7672	0,8594	135	1,2625	0,1007
45	2,3732	0,7440	150	0,9534	0,0453
60	1,9132	0,6198	160	0,6701	0,0202
70	1,5963	0,5364	170	0,3454	0,0051
80	1,2878	0,4549	180	0,0000	0,0000
90	1,0000	0,3768			

$\Phi(\gamma)$ ist in Fig. 1 (2) dargestellt. Sie zeigt keine regelmäßige Intensitätsabnahme, sondern bildet Maxima bei $\gamma = 0^0$ und 120^0 und Minima

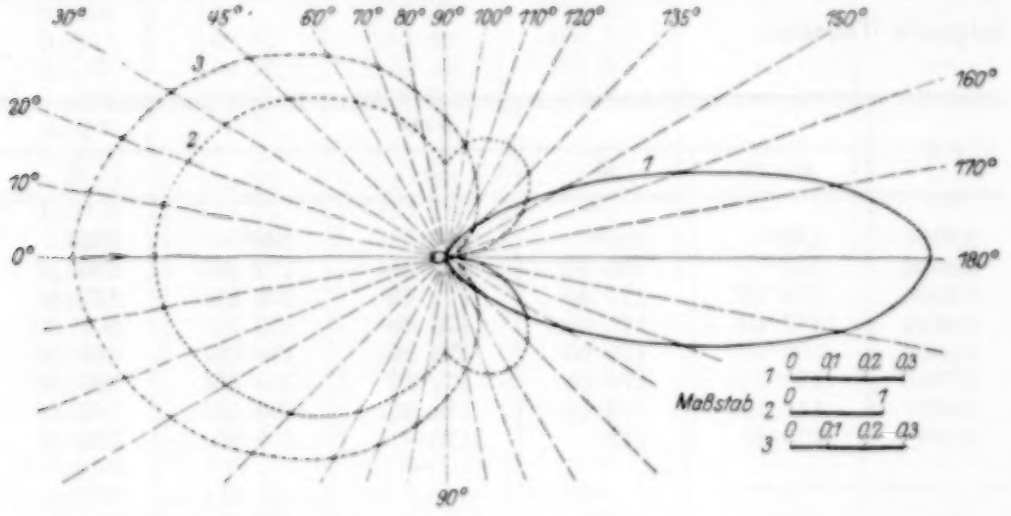


Fig. 1. (1) Lichtzerstreuung nach Wiener an einer Kugel ($m = 4/3$, $m_0 = 1$) unter bloßer Berücksichtigung einer fünffachen Reflexion und Refraktion.

(2) und (3) Zerstreuungsfunktionen $\Phi(\gamma)$ und $\Phi'(\gamma)$ für diffuse Reflexion an undurchsichtigen Kugeln unter Zugrundelegung des Lambertschen Kosinusgesetzes und der Lommel-Seeligerschen Erweiterung des Beleuchtungsgesetzes.

bei 90 und 180°. Die Darstellung von $\Phi'(\gamma)$ in Fig. 1 (3) zeigt im Gegensatz zu $\Phi(\gamma)$ eine regelmäßigere Intensitätsabnahme.

5. Unter Berücksichtigung der bloßen Beugung, wenn ein undurchsichtiges Kügelchen als dunkler Schirm aufgefaßt wird, kann man nach dem Babinetschen Prinzip den Schirm durch eine entsprechende kleine Öffnung ersetzen; dann ergibt sich nach den Berechnungen von Fraunhofer[1]), Schwerdt[2]), Airy[3]) und Mecke[4]) auf Grund des Huygensschen Prinzips für die Intensität J des abgebeugten Lichtes (mit Ausnahme des Wertes von J an der ungebeugten Stelle):

$$J_{Bg} = \frac{J_0}{r^2} \frac{\sin^4 \gamma/2}{\lambda'^2} \pi^2 \varrho^4 J(u),$$

$$J(u) = \left[1 - \frac{1}{2}\frac{1}{2^2}\frac{u^2}{1} + \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{2^4}\frac{u^4}{(1.2)^2} - \frac{1}{4}\frac{1}{2^6}\frac{u^6}{(1.2.3)^2} + \cdots\right]^2,$$

$$J_{Bg} = \frac{J_0}{r^2} \Gamma_{Bg},$$

$$u = \alpha \sin \gamma, \quad \alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'}, \quad \Gamma_{Bg} = \left(\frac{\alpha\varrho}{2}\right)^2 \sin^4 \frac{\gamma}{2} J(u).$$

Berechnet man die Funktion $J(u)$, die der wirklichen Intensität J_{Bg} proportional ist, so erhält man für verschiedene Werte des Parameters α folgende Tabellen:

$J(u)$	γ für				
	$\alpha = 12$	10	8	5	4
1,0000	180°	180°	180°	180°	180°
0,9900	179	178 50′	178 30′	177 40′	177 10′
0,9606	178 50′	177 40	177 10	175 20	174 20
0,9134	177 10	176 30	175 40	173 10	171 20
0,8503	176 10	175 20	174 20	170 50	168 30
0,7746	175 10	174 20	172 50	168 30	165 30
0,6897	174 10	173 10	171 40	166 10	162 30
0,5994	173 20	172	170	163 40	159 30

[1]) M. v. Laue, Enzykl. d. math. Wiss., Bd. V 3, S. 359.

[2]) Schwerdt, Beugungserscheinungen, Mannheim 1835.

[3]) Airy, Trans. Cambr. Phil. **5**, 183, 1836; **7**, 379, 1838; Pogg. Ann., Ergänzungsband S. 232, 1842.

[4]) R. Mecke, l. c.

$J(u)$	γ für				
	$\alpha = 12$	10	8	5	4
0,5075	172°20′	170°50′	168°30′	161°20′	156°30
0,4174	171 20	169 40	167	158 50	153 20
0,3336	170 30	168 30	165 30	156 30	150
0,2554	169 30	167 20	164	153 50	146 40
0,1879	168 30	166 10	162 30	151 20	143 10
0,1312	167 30	165	161	148 40	139 30
0,0857	166 30	163 40	159 30	146	135 30
0,0511	165 30	162 30	158	143 10	131 20
0,0267	164 30	161 20	156 30	140 10	126 50
0,0111	163 30	160 10	154 50	137 10	121 50
0,0028	162 30	158 50	153 30	134	115 50
0,0000	161 30	157 40	151 40	130 30	108 10
0,0011	160 30	156 30	150	126 50	90
0,0044	159 30	155 10	148 20	122 55	—
0,0085	158 30	153 50	146 40	118 20	—
0,0125	157 30	152 40	144 50	113	—
0,0155	156 30	151 20	143 10	106 10	—
0,0172	155 20	150	141 20	90	—
0,0174	154 20	148 40	139 30	—	—
0,0164	153 20	147 20	137 30	—	—
0,0143	152 10	146	136	—	—
0,0115	151 10	144 30	133 30	—	—
0,0085	150	143 10	131 20	—	—
0,0056	148 50	141 40	129 10	—	—
0,0032	147 40	140 10	126 50	—	—
0,0014	146 40	138 40	124 30	—	—
0,0004	145 30	137 10	121 50	—	—
0,0000	144 30	135 30	119	—	—
0,0002	143 10	134	116	—	—
0,0009	142	132 20	112 20	—	—
0,0017	140 40	130 30	108 10	—	—
0,0027	139 30	128 40	102 50	—	—
0,0035	138 10	126 50	90	—	—
0,0040	136 50	124 50	—	—	—
0,0042	135 30	122 50	—	—	—
0,0040	134 20	120 40	—	—	—
0,0036	132 50	118 20	—	—	—
0,0030	131 20	115 50	—	—	—
0,0022	130	113	—	—	—
0,0015	128 30	110	—	—	—
0,0008	126 50	106 20	—	—	—
0,0004	125 10	101 30	—	—	—
0,0001	123 30	90	—	—	—
0,0000	121 50	—	—	—	—
0,0001	120	—	—	—	—
0,0004	118	—	—	—	—
0,0007	115 50	—	—	—	—
0,0010	113 30	—	—	—	—
0,0013	111 20	—	—	—	—
0,0015	108 10	—	—	—	—
0,0016	104 50	—	—	—	—
0,0016	100 30	—	—	—	—
0,0014	90	—	—	—	—

$J(u)$	γ für				
	$\alpha = 3$	1,6	1,5	1	0,8
1,0000	180°	180°	180°	180°	180°
0,9900	176 10′	172 50′	172 20′	168 30′	165 30′
0,9606	172 20	165 30	164 30	156 25	150
0,9134	168 30	158	156 30	143 10	131 20
0,8503	164 30	150	147 50	126 50	90
0,7746	160 30	142	138 50	90	—
0,6897	156 30	132	126 50	—	—
0,5994	152 10	119	111	—	—
0,5075	147 50	90	—	—	—
0,4174	143 10	—	—	—	—
0,3326	138 10	—	—	—	—
0,2554	132 50	—	—	—	—
0,1879	126 50	—	—	—	—
0,1312	120	—	—	—	—
0,0857	111	—	—	—	—
0,0511	90	—	—	—	—

$J(u)$	γ für			
	$\alpha = 0,5$	0,4	0,1	0,01
1,0000	180°	180°	180°	180°
0,9900	156 30′	150	—	—
0,9606	126 50	90	—	—
0,9134	115 50	—	—	—

Es ergeben sich leicht folgende Extrema:

Extrema	$J(u)$	γ für				
		$\alpha = 10$	8	5	4	< 4
1. Max.	1,0000	180°	180°	180°	180°	180°
1. Min.	0	157 28′	151 23′	129 57′	106 38′	—
2. Max.	0,0174	149 02	139 57	—	—	—
2. Min.	0	135 29	118 46	—	—	—
3. Max.	0,0042	122 15	—	—	—	—

Aus obigen Tabellen und der folgenden Abbildung (Fig. 2) ist ersichtlich, daß weitaus die größte Intensität in Richtung des fortschreitenden Strahles zu finden ist, daß also das ungebeugte Licht ein intensives Intensitätsmaximum ergibt. Für kleine α und damit kleine Teilchengröße haben wir ähnlich wie bei der Rayleighschen Strahlung (siehe Abschnitt II) ein Maximum bei 180° und ein Minimum bei 90°. Mit wachsendem α beginnt eine Maxima- und Minimabildung. Die Extrema vermehren sich sehr rasch. Wir sehen also, daß die Beugung an sehr kleinen Teilchen keine Maxima und Minima ergibt, daß erst

bei größeren Teilchen solche auftreten. Es ist noch zu bemerken, daß sämtliche Intensitätsminima Null sind, was eben auf die Annahme ausschließlicher Beugung zurückzuführen ist. Würde man die Intensi-

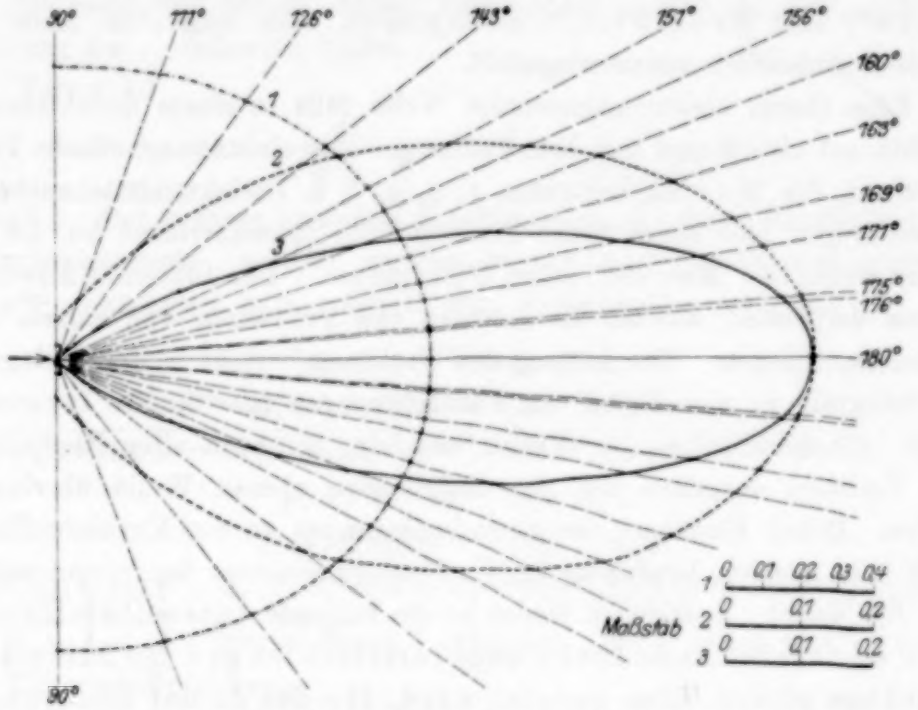


Fig. 2. Beugung an undurchsichtigen Kugeln (1) für $\alpha = 1$; (2) für $\alpha = 3$; (3) für $\alpha = 5$.

täten für verschiedene Teilchengrößen vergleichen, so müßte man den Faktor $\left(\frac{\alpha\varrho}{2}\right)^2 \sin^4 \frac{\gamma}{2}$ berücksichtigen. Da J_{Bg} dem Quadrat von $(\alpha\varrho)$ proportional ist, wird die Intensität J_{Bg} mit wachsender Teilchengröße rasch anwachsen.

Mecke[1]) entwickelt auf Grund der Kirchhoffschen Fassung des Huygensschen Prinzips eine analoge Beziehung und sucht sie experimentell zu verifizieren.

6. Nach der neueren Regenbogentheorie berechnet Moebius[2]) unter Verwendung der Wellenfläche die Intensitätsverteilung des nur einmal reflektierten Lichtes, wodurch die Resultate natürlich mangelhaft werden. Wir gehen nicht darauf ein, wie auch überhaupt nicht auf die ganze Regenbogentheorie, die ja nur für ganz bestimmte Zerstreuungswinkel und für relativ größere Kugeln von Bedeutung ist.

[1]) R. Mecke, l. c.

[2]) W. Moebius, Sitzungsber. d. Math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **30**, 107, 1907; Ann. d. Phys. **33**, 1493, 1910; Preisschriften d. Jabl. Ges. Leipzig., Math.-phys. Kl. **18**, 1, 1912; Ann. d. Phys. **40**, 737, 1913; Enzykl. d. math. Wiss. Bd. VI 1, 2, S. 498.

II. Elektromagnetische Behandlung des Problems.

1. Die exakte Behandlung der Zerstreuung des Lichtes an einer Kugel wurde auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie von Mie [1]), Debye [2]) und Bromwich [3]) durchgeführt. Im folgenden seien die Arbeiten einheitlich zusammengefaßt.

Eine ebene, elektromagnetische Welle fällt in einem dielektrischen Medium auf eine Kugel mit dem Radius ϱ. Das elektromagnetische Feld, das durch die Materialkonstanten ε, σ, μ, d. h. Dielektrizitätskonstante, Leitvermögen und magnetische Permeabilität charakterisiert ist, ist bestimmt durch die Maxwellschen Gleichungen. Die Integrale derselben können dargestellt werden als Summen von Produkten von Kugel- und Zylinderfunktionen. Die Lösung des Problems besteht in der Zerlegung der Integrale in eine Reihe von Partiallösungen (partikuläre Integrale), welche die Amplituden der Wellen angeben, die nach allen Richtungen vom Teilchen ausgehen und der einfallenden ebenen Welle überlagert werden. Durch Einführen der Grenzbedingungen an der Kugeloberfläche erhält Mie gewisse Ausdrücke für die Feldkomponenten inner- und außerhalb der Kugel. Schließlich findet er die folgende Intensitätsformel, wenn das einfallende Licht unpolarisiert ist und die Intensität desselben gleich Eins gesetzt wird, für das in der Richtung γ zerstreute Licht in sehr großer Entfernung von der Kugel gemessen ($r \gg \varrho$):

$$J_{\mathrm{I}} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_1, \qquad J_{\mathrm{II}} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_2.$$

$$i_1 = \left| \sum_1^\infty \{a_\nu \pi_\nu + \mathfrak{p}_\nu [v \pi_\nu - (1 - v^2) \pi'_\nu]\} \right|^2,$$

$$i_2 = \left| \sum_1^\infty \{a_\nu [v \pi_\nu - (1 - v^2) \pi'_\nu] + \mathfrak{p}_\nu \pi_\nu\} \right|^2.$$

In diesen Beziehungen wird durch die geraden Striche angedeutet, daß von der zwischen ihnen stehenden komplexen Größe der absolute Betrag zu nehmen ist.

Darin bedeutet: J_{I} die Intensität der Strahlung, deren Schwingungsrichtung senkrecht zur Visionsebene (Richtung des Strahles und Visions-

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[2]) P. Debye, Der Lichtdruck auf Kugeln. Diss. München, 1908.

[3]) T. J. Bromwich, Phil. Mag. (6) **38**, 143, 1919; Phil. Trans. London (A) **220**, 175, 1920.

radius) steht, also parallel zur Visionsebene polarisiertes Licht. J_{II} die Intensität des in der Visionsebene schwingenden Strahles, also senkrecht zur Visionsebene polarisiertes Licht. $\gamma = \arccos v$ ist derjenige Winkel, den der zerstreute Strahl, dessen Intensitäten J_I und J_{II} sind, mit der Richtung des einfallenden bildet.

Ferner ist

$$\mathfrak{a}_\nu = \frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}, \qquad \mathfrak{p}_\nu = \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)},$$

a_ν und p_ν sind gewisse komplexe Koeffizienten, die durch Einführung der Grenzbedingungen ermittelt werden können und physikalisch gedeutet die ν^{ten} elektrischen bzw. magnetischen Partialwellen darstellen:

$$a_\nu = (-1)^\nu (2\nu+1)$$
$$\frac{S_\nu'(\alpha) S_\nu(\beta)\beta - S_\nu'(\beta) S_\nu(\alpha)\alpha}{S_\nu(\beta) C_\nu'(\alpha)\beta - S_\nu'(\beta) C_\nu(\alpha)\alpha + i\{-S_\nu'(\alpha) S_\nu(\beta)\beta + S_\nu'(\beta) S_\nu(\alpha)\alpha\}},$$

$$p_\nu = (-1)^{\nu+1}(2\nu+1)$$
$$\frac{S_\nu(\alpha) S_\nu'(\beta)\beta - S_\nu(\beta) S_\nu'(\alpha)\alpha}{S_\nu'(\beta) C_\nu(\alpha)\beta - S_\nu(\beta) C_\nu'(\alpha)\alpha + i\{-S_\nu(\alpha) S_\nu'(\beta)\beta + S_\nu(\beta) S_\nu'(\alpha)\alpha\}},$$

wo S_ν und C_ν die Riccati-Bessel-Funktionen sind. Diese sind Lösungen der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 u_\nu}{dx^2} + \left\{1 - \frac{\nu(\nu+1)}{x^2}\right\} u_\nu = 0$$

und lassen sich wie folgt durch die bekannten Bessel-Funktionen ausdrücken:

$$S_\nu(x) = \sqrt{\frac{1}{2}\pi x}\, J_{\nu+1/2}(x) = x^{\nu+1}\left(-\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^\nu \frac{\sin x}{x}$$
$$= \frac{x^{\nu+1}}{1.3.5\ldots 2\nu+1}\left\{1 - \frac{x^2}{2(\nu+3)} + \frac{x^4}{2.4(2\nu+3)(2\nu+5)} - \cdots\right\},$$

$$C_\nu(x) = \sqrt{\frac{1}{2}\pi x}\,(-1)^\nu J_{-\nu-1/2}(x) = x^{\nu+1}\left(-\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^\nu \frac{\cos x}{x}$$
$$= \frac{1.3\ldots 2\nu-1}{x^\nu}\left\{1 - \frac{x^2}{2(1-2\nu)} + \frac{x^4}{2.4(1-2\nu)(3-2\nu)} - \cdots\right\}.$$

Zur numerischen Auswertung sind folgende Rekursionsformeln, die sich aus der Differentialgleichung ergeben, von Bedeutung:

$$(2\nu+1)\frac{S_\nu}{x} = S_{\nu-1} + S_{\nu+1}, \qquad (2\nu+1)S_\nu' = (\nu+1)S_{\nu-1} - \nu S_{\nu+1}$$

mit

$$E_\nu(x) = C_\nu(x) - i S_\nu(x),$$

wo

$$E_\nu(x) = -i\sqrt{\frac{1}{2}\pi x}\, H^2_{\nu+1/2}(x),$$

darin bedeutet H^2 die Hankelsche Funktion zweiter Art.

Für diese Funktionen S_ν, C_ν, E_ν und deren erste Ableitung existiert ein Tafelwerk von Doodson[1]). In den ausgedehnten Intensitätsberechnungen, die der Verfasser[2]) durchgeführt hat, wurden im allgemeinen die Argumente α und β der Funktionen den vorhandenen Tafeln angepaßt, doch war es nicht zu vermeiden, hier und da für gewisse Werte der Argumente die Funktionen nach den oben angegebenen Beziehungen zu berechnen.

Die Argumente dieser Funktionen sind:

$$\alpha = \frac{2\pi m_0 \varrho}{\lambda} = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2\pi m\varrho}{\lambda} = m'\alpha,$$

wo

m_0 = Brechungsexponent des Mediums (bei uns meistens = 1 angenommen),

m = Brechungsexponent der Kugel,

$m' = m/m_0$ = relativer Brechungsexponent,

λ' = Wellenlänge des Lichtes im Medium,

λ = Wellenlänge des Lichtes im Vakuum.

Wenn wir uns die Kugel im Vakuum denken, wird $\lambda = \lambda'$, also

$$\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}, \quad \beta = m\alpha.$$

Die letzten in der Intensitätsgleichung noch auftretenden Funktionen sind die Kugelfunktionen π_ν und π'_ν. Sie sind definiert als Lösungen der folgenden Differentialgleichung:

$$\frac{d^2}{d\nu^2}\{(1-\nu^2)\pi_\nu\} + \nu(\nu+1)\pi_\nu = 0.$$

Aus der Literatur[3]) waren nur Tabellen der gebräuchlichen Legendreschen Kugelfunktion bis zu dem Index $\nu = 7$ bekannt. Diese Funktion wird gewöhnlich definiert durch die Reihenentwicklung:

$$P_\nu(x) = 2\,\frac{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2\nu-1)}{\nu!}\left[x^\nu - \frac{(\nu-1)\nu}{2(2\nu-1)}x^{\nu-2} + \frac{\nu(\nu-1)(\nu-2)(\nu-3)}{2\cdot 4(2\nu-1)(2\nu-3)}x^{\nu-4} - \ldots\right]$$

---

[1]) Doodson, Rep. Brit. Assoc. Calculation of mathematical tables, Bd. 1914, 1916, 1918, 1922.

[2]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 304, 1926; Jahrb. d. Phil. Fak. II d. Univ. Bern **6**, 90, 1926.

[3]) E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909.

mit $x = \cos\vartheta$. Unser Argument ist $v = \cos\gamma$. Es ergibt sich der Zusammenhang

$$\pi_\nu(v) = \frac{\partial P_\nu(x)}{\partial x} = -\frac{\partial P_\nu(\vartheta)}{\partial \vartheta}\frac{1}{\sin\vartheta}.$$

Da nun in Jahnke-Emde[1]) die $\frac{\partial P_\nu}{\partial \vartheta}$ nur auf vier Dezimalen angegeben sind und zudem nur bis zu $\nu = 7$, so waren wir gezwungen, die Funktionen π_ν und π'_ν bis zu einem Index $\nu = 15$ auf fünf Dezimalen genau zu berechnen. Die Berechnung gestaltete sich durch die Benutzung der Rekursionsformeln:

$$(2\nu+1)\pi_\nu v = \nu\pi_{\nu+1} + (\nu+1)\pi_{\nu-1},$$
$$(2\nu+1)\pi_\nu = \pi'_{\nu+1} - \pi'_{\nu-1}$$

bedeutend einfacher.

Die umfangreichen Tabellen seien hier nicht wiedergegeben, sie werden gelegentlich andernorts veröffentlicht werden.

Mittels dieser allgemeinen Intensitätsformel ist es nun theoretisch möglich, die Intensität des an beliebig großen Kugeln von beliebigen Materialkonstanten zerstreuten Lichtes zu berechnen. Praktisch wird aber der numerischen Behandlung, wie aus früher publizierten Arbeiten des Verfassers[2]) hervorgeht, eine Grenze gesetzt, da die Reihen sehr schwach konvergent sind. Wir haben gesehen, daß die von einer Kugel reflektierte Strahlung sich im wesentlichen stets aus einer endlichen Zahl von Partialwellen zusammensetzt, und zwar läßt sich zeigen, daß die $(\nu+1)^{te}$ elektrische Partialwelle ungefähr gleicher Größenordnung ist, wie die ν^{te}

---

[1]) E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909.

[2]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925, 1. Teil; ebenda **38**, 304, 1926, 2. Teil. Es mögen hier noch folgende Druckfehlerberichtigungen hiervon aufgenommen sein:

1. Teil: S. 120 Mitte: $\varrho =$ Radius der Kuppel anstatt Durchmesser.
S. 123 oben: $\mathfrak{a}_2 = -0{,}001\,557 + i\,0{,}000\,002$.
S. 133 oben: $\mathfrak{a}_6 = +0{,}101\,93 + i\,0{,}271\,21$.

2. Teil: S. 304: In der Intensitätsformel beider Komponenten $\mathfrak{p}_\nu$ statt p_ν.
S. 304 unten: $\mathfrak{a}_\nu = \frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}$ und $\mathfrak{p}_\nu = \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}$.
S. 311 Mitte: $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$ statt p_1, p_2.
S. 315 oben: $\mathfrak{p}_1 \ldots \mathfrak{p}_4$ statt $p_1 \ldots p_4$.
S. 318 Mitte: $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$ statt p_1, p_2.
S. 319 oben: $\left(\mathrm{mod}\,\frac{yZ-zY}{r}\right)^2$ statt $\mathrm{mod}\left(\frac{xZ-zY}{r}\right)^2$.
S. 321 oben: $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$ statt p_1, p_2.
S. 321 Mitte: $\mathrm{mod}\left(\frac{yZ-zY}{r}\right)$ statt $\left(\frac{pZ-zY}{r}\right)$.

magnetische. Die Zahl dieser Partialwellen nimmt aber ungefähr proportional der Kugelgröße zu.

Zum Schluß sei noch auf den Spezialfall von Kügelchen mit unendlich großen Brechungsexponenten hingewiesen. Wenn $m' = \infty$, wird $\beta = \infty$; die Koeffizienten a_ν und p_ν vereinfachen sich daher wie folgt:

$$a_\nu = (-1)^\nu (2\nu + 1) \frac{S'_\nu}{C'_\nu - i S'_\nu}$$

$$= (-1)^\nu (2\nu + 1) \left[\frac{S'_\nu C'_\nu}{|E'_\nu|^2} + i \frac{(S'_\nu)^2}{|E'_\nu|^2} \right],$$

$$p_\nu = (-1)^{\nu+1} (2\nu + 1) \frac{S_\nu}{C_\nu - i S_\nu}$$

$$= (-1)^{\nu+1} (2\nu + 1) \left[\frac{S_\nu C_\nu}{|E_\nu|^2} + i \frac{S_\nu^2}{|E_\nu|^2} \right].$$

Debye (l. c.) berechnet den Strahlungsdruck auf Kugeln beliebigen Materials. Er geht wie Mie von den Maxwellschen Gleichungen aus. Die Komponenten der magnetischen und elektrischen Feldstärke ergeben sich bei ihm aus zwei Potentialfunktionen. Debye erhält für die Koeffizienten ähnliche Ausdrücke wie Mie; doch berechnet er, dem Problem entsprechend, nicht die Intensitätsverteilung, sondern den Lichtdruck.

Bromwich (l. c.) gewinnt ebenfalls auf elektromagnetischer Basis ähnliche Beziehungen wie Mie; sie bieten uns weiter nichts Neues. Er spezialisiert seine Theorie hauptsächlich auf Kugeln leitenden Materials.

In neuerer Zeit erweiterte Gans[1]) die Miesche Theorie für Teilchen ellipsoidaler Gestalt, wenn auch nur annäherungsweise für unendlich kleine Rotationsellipsoide beliebigen Materials. Interessant ist das Resultat, daß die kleinsten Abweichungen von der Kugelform erhebliche Intensitätsschwankungen hervorrufen können.

2. Fragt man nur nach der Lichtzerstreuung an unendlich kleinen Teilchen, so gibt uns das bekannte Rayleighsche Gesetz[2]) hierüber Aufschluß.

Es ist:

$$J_\mathrm{I} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_1, \quad J_\mathrm{II} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} i_2,$$

wo $\underline{i_1 = C'}$ und $\underline{i_2 = C' \cos^2 \gamma}$.

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **37**, 881, 1912; **47**, 270, 1915; **62**, 331, 1920.

[2]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (4) **41**, 112, 274, 450, 1871; (5) **12**, 81, 1881; (5) **47**, 375, 1899.

Die Konstante C', die vom Volumen V und der Dielektrizitätskonstante ε der Teilchen abhängt, ermittelt sich aus Berechnungen, die vom Verfasser[1]) früher durchgeführt wurden, zu:

$$C' = 88{,}830.$$

Die gesamte Intensität ist naturgemäß

$$J = J_{\mathrm{I}} + J_{\mathrm{II}} = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2} C' (1 + \cos^2 \gamma).$$

Diese Beziehungen bilden den Inhalt des wichtigen Rayleighschen Zerstreuungsgesetzes, wonach die Intensität des zerstreuten Lichtes mit der vierten Potenz der Wellenlänge abnimmt und proportional $(1 + \cos^2 \gamma)$ ist.

Das bekannte Intensitätsdiagramm, in Polarkoordinaten dargestellt, ist absolut symmetrisch.

3. Von gewissem Interesse sind die Annäherungsbeziehungen für kleine Kugeln, die sich aus der exakten Mieschen Theorie ergeben und wofür wir auf Mie (l. c.) verweisen. Es sei nur eine vom Verfasser[2]) öfters ausgewertete Beziehung für sehr kleine Teilchen erwähnt:

$$a_\nu = \alpha^{2\nu+1} \frac{\nu+1}{\nu} \frac{(-1)^{\nu-1}}{m'^2 + \frac{\nu+1}{\nu}} \frac{m'^2 - 1}{1^2 . 3^2 \ldots (2\nu-1)^2},$$

$$p_\nu = \alpha^{2\nu+3} \frac{1}{(2\nu+1)(2\nu+3)} \frac{(-1)^\nu (m'^2 - 1)}{1^2 . 3^2 \ldots (2\nu-1)^2}.$$

Bromwich (l. c.) findet für kleine Teilchen ähnliche Annäherungsausdrücke.

4. Für den Spezialfall sehr großer Teilchen findet Mie als Grenzwert:

$$a_\nu \sim (2\nu+1) \frac{i^\nu e^{i\alpha}}{1+m} \left\{ \sin\left(\alpha - \frac{\nu\pi}{2}\right) + i\, m \cos\left(\alpha - \frac{\nu\pi}{2}\right) \right\},$$

$$p_\nu \sim (2\nu+1) \frac{i^\nu e^{i\alpha}}{1+m} \left\{ m \sin\left(\alpha - \frac{\nu\pi}{2}\right) + i \cos\left(\alpha - \frac{\nu\pi}{2}\right) \right\}.$$

Debye[3]) entwickelt Näherungsformeln für große α bei vollkommen reflektierenden und dielektrischen Kugeln. Eine numerische Auswertung seiner Beziehungen zwecks Berechnung der Intensitätsverteilung

---

[1]) H. Blumer, l. c.

[2]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 304, 1926.

[3]) P. Debye, Phys. ZS. **9**, 775, 1908; Math. Ann. **67**, 535, 1909; Diss. München 1908.

in Abhängigkeit des Zerstreuungswinkels γ ist allerdings so gut wie unmöglich; die Formeln sind aber brauchbar, wenn nach der total zerstreuten Intensität gefragt wird (siehe II, 7).

5. Unter der einschränkenden Annahme, daß der Brechungsexponent des Kügelchens nur wenig verschieden sei von dem des umgebenden Mediums, hat Rayleigh[1]) eine Beziehung aufgestellt, die für beliebige Teilchengrößen gilt.

Es wird:

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{2\lambda'^4} P_0^2 (1 + \cos^2\gamma),$$

wo

$$P_0^2 = \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 V^2 \Phi(z),$$

wo V das Volumen des Körperchens bedeutet.

$$\Phi(z) = 9\left\{\frac{\sin z}{z^3} - \frac{\cos z}{z^2}\right\}^2 = \frac{9\pi}{2}\frac{J^2_{3/2}(z)}{z^3}$$

$$= \left\{1 - \frac{z^2}{2.5} + \frac{z^4}{2.4.5.7} - \frac{z^6}{2.4.6.7.5.9} + \cdots\right\}^2.$$

$J_{3/2}(z)$ bedeutet die Bessel-Funktion der Ordnung $^3/_2$:

$$z = \frac{4\pi\varrho}{\lambda'}\cos\frac{\gamma}{2}.$$

Gans[2]) kommt auf etwas anderem Wege zu derselben Zerstreuungsfunktion $\Phi(z)$.

6. Rayleigh[3]) stellte noch für dielektrische Kugeln ganz allgemeine Beziehungen auf für beliebige Teilchengrößen und Kugeln beliebiger Brechungsexponenten; doch ist es mit dieser Theorie noch bedeutend schwieriger (wegen der schlechten Konvergenz der Reihenentwicklungen), zu numerischen Resultaten für größere Teilchen zu kommen.

Rayleigh berechnet für verschiedene α die Werte:

$$\left|\frac{yZ - zY}{r}\right| \quad \text{und} \quad |Y|,$$

die den Intensitäten proportional sind. Analog der früheren Bezeichnungsart gilt

$$i_1 = C\{\text{mod } Y\}^2,$$

$$i_2 = C\left\{\text{mod}\,\frac{yZ - zY}{r}\right\}^2.$$

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 25, 1911; (A) **90**, 219, 1914; (A) **94**, 297, 1917; Phil. Mag. (6) **35**, 373, 1918.

[2]) R. Gans, Ann. d. Phys. **76**, 30, 1925.

[3]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 25, 1911.

Die Konstante C läßt sich durch Vergleich leicht aus den vom Verfasser bereits früher ausgeführten Berechnungen ermitteln. So ergibt sich:

$$C = 0{,}996049.$$

Diese Beziehungen lassen sich nach Bromwich ebenfalls aus der allgemeinen exakten Theorie gewinnen.

7. Berechnet man nur die gesamte an einem Teilchen zerstreute Lichtmenge, so gelangt man nach Mie (l. c.) zu wesentlich einfacheren Beziehungen.

Fällt nämlich Licht auf eine Kugel, die sich in einem durchsichtigen Medium befindet, so wird ein Teil des Lichtes von der Kugel absorbiert, der andere Teil durch Reflexion, Refraktion und Diffraktion zerstreut. Es sei $|A|$ der absolute Betrag des absorbierten Teiles und $|D|$ der absolute Betrag des zerstreuten Lichtes. Durch Integration der Intensität um die Kugel herum und durch Einführung der Absorption ergibt sich als Endwert, vorausgesetzt daß $r \gg \varrho$:

$$|D| = \frac{\lambda'^2}{2\pi} \sum_{1}^{\infty}{}_{\nu} \left(\frac{|a_\nu|^2 + |p_\nu|^2}{2\nu + 1} \right),$$

$$|A| = \frac{\lambda'^2}{2\pi} \, \Im\mathrm{m} \left\{ \sum_{1}^{\infty}{}_{\nu} (-1)^\nu (a_\nu - p_\nu) \right\}.$$

Die Notation $\Im\mathrm{m}$ bedeutet, daß von der eingeklammerten Größe nur der imaginäre Teil zu nehmen ist. Die senkrechten Striche geben an, daß von der zwischen ihnen stehenden Größe der absolute Betrag zu bilden ist.

Da in diesen Beziehungen die Kugelfunktionen wegfallen, so ist eine Auswertung für größere α leicht möglich. Jobst[1]) wendet die Debyeschen Näherungsformeln an, um die Gesamtstrahlung und Absorption für größere Teilchen zu berechnen. Er erhält folgende Beziehungen:

$$\alpha(m - m_0) \ll \alpha \ll 1, \qquad D = \tfrac{16}{27} \pi \varrho^2 \alpha^4 m_0^2 (m_0 - m)^2,$$
$$\alpha(m - m_0) \ll 1 \ll \alpha, \qquad D = \pi \varrho^2 \alpha^2 m_0^2 (m_0 - m)^2,$$
$$1 \ll \alpha(m - m_0) \ll \alpha, \qquad D = \pi \varrho^2.$$

Für die Absorption A könnten ähnliche Annäherungsformeln aufgestellt werden.

[1]) G. Jobst, Ann. d. Phys. (4) **76**, 863, 1925; (4) **78**, 158, 1925.

III. Vergleich der exakt berechneten Lichtzerstreuung mit Reflexion, Refraktion und Diffraktion.

1. Wichtig für uns ist die Frage: Welcher Anteil des an durchsichtigen Kugeln zerstreuten Lichtes kann auf Rechnung von Reflexion und Refraktion, welcher auf Rechnung von Diffraktion (nach Huygens-Kirchhoff) gesetzt werden?

Diese Frage läßt sich nicht exakt beantworten, da

1. zum Teil nur auf graphischem Wege erhaltene Resultate vorliegen;
2. eine exakte Berechnung des reflektierten und gebrochenen Lichtes nicht vorliegt, so daß wir uns auf die Wienerschen Berechnungen mit fünffacher Reflexion und Refraktion beschränken mußten;
3. eine exakte Berechnung der Beugung hier durch die Beugung an dunklen Schirmen ersetzt wird.

Immerhin kann ein Vergleich der verschiedenen Intensitätsverhältnisse J/J_0 durchgeführt werden.

Indem wir

$$\underline{J = \Gamma J_0}$$

setzen, ergibt sich zwischen den verschiedenen bereits früher eingeführten Zerstreuungsfunktionen Γ_M, Γ_W, Γ_{Bg} folgender Zusammenhang:

$$\underline{\Gamma_M = \Gamma_W + \Gamma_{Bg} + Z,}$$

wo Γ_M den Zerstreuungskoeffizienten nach Mies Theorie und Z das Zusatzglied bedeutet, das die Ergänzung gibt, die aus der exakten Theorie folgt.

Da sich die Γ_W aus den Wienerschen Tabellen nur für einen Brechungsindex $m = 4/3$, $m_0 = 1$ berechnen lassen, kann der Vergleich nur für $m = 4/3$ durchgeführt werden.

Dabei sind die Zerstreuungskoeffizienten auf folgende Weise berechnet worden:

a) Nach der exakten Theorie von Mie [1]) ergibt sich:

$$J = J_0 \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}(i_1 + i_2) = \frac{J_0}{r^2}\Gamma_M$$

mit

$$\underline{\Gamma_M = \frac{\lambda'^2}{4\pi^2}(i_1 + i_2).}$$

Für $\lambda' = 629\,\mathrm{m}\mu$ ergibt sich:

$$\Gamma_M = 10^4 (i_1 + i_2) = 10^4\, i.$$

Diese Zerstreuungskoeffizienten ergeben sich nach Blumer[1]) für

$\alpha =$	0,1	entsprechend	$\varrho =$ 10 mμ
$\alpha =$	1,5	„	$\varrho =$ 150 mμ
$\alpha =$	3	„	$\varrho =$ 300 mμ
$\alpha =$	12	„	$\varrho =$ 1200 mμ

in der dritten Kolonne der folgenden Tabellen.

b) Nach Abschnitt I, 3 ergibt sich nach Wiener für den Zerstreuungskoeffizienten unter Annahme von fünfmaliger Reflexion und Refraktion

$$J = \frac{J_0}{r^2}\,\Gamma_W$$

mit

$$\Gamma_W = K_W\, l\, \varrho^2, \quad \text{wo} \quad K_W = 0{,}85.$$

Die erste Spalte der folgenden Tabellen enthält die Werte von Γ_W für $\varrho = 10, 150, 300, 1200\,\mathrm{m}\mu$.

c) Nach Abschnitt I, 5 ergibt die bloße Beugung an Kugeln den Zerstreuungskoeffizienten

$$\Gamma_{Bg} = \left(\frac{\alpha\varrho}{2}\right)^2 \sin^4\frac{\gamma}{2}\, J(u).$$

Die Funktion $J(u)$ ist in Abschnitt I, 5 tabelliert. Wir benötigen aber $J(u)$ für Zerstreuungswinkel γ, die von 10 zu 10° fortschreiten; es mußten diese Intensitätswerte durch graphische Interpolation gewonnen werden. Die interpolierten Werte seien hier für die oben benutzten α und ϱ zusammengestellt (Wellenlänge $\lambda = 629\,\mathrm{m}\mu$).

γ	$\alpha = 0{,}1$	$\alpha = 1{,}5$	$\alpha = 3$	$\alpha = 12$
0°	0	0	0	0
90	0	0,524	0,051	0,0014
100	0	0,553	0,056	0,0016
110	0	0,595	0,078	0,0015
120	0	0,645	0,131	0,0001
135	0	0,745	0,282	0,0042
150	0	0,864	0,552	0,0085
160	0	0,937	0,767	0,0250
170	0	0,981	0,932	0,2950
180	1	1,000	1,000	1,0000

[1]) H. Blumer, l. c.

Die Werte der Zerstreuungsfunktion Γ_{Bg} finden sich für die verschiedenen Kugeldurchmesser und die Wellenlänge $\lambda = 629\,\mathrm{m}\mu$ in den folgenden Tabellen in der zweiten Spalte.

a) Vergleich von Γ_M, Γ_W, Γ_{Bg} für $\alpha = 0{,}1$ entsprechend $\varrho = 10\,\mathrm{m}\mu$ und $m' = 4/3$:

γ	Γ_W	Γ_{Bg}	Γ_M	Z
0°	8,670	0	$0{,}845 \cdot 10^{-3}$	— 8,7
10	8,585	0	0,833	— 8,6
20	7,990	0	0,796	— 8,0
30	7,140	0	0,740	— 7,1
45	5,015	0	0,634	— 5,0
60	1,700	0	0,529	— 1,7
70	0,935	0	0,473	— 0,9
80	0,510	0	0,436	— 0,5
90	0,595	0	0,424	— 0,6
100	0,680	0	0,437	— 0,7
110	2,635	0	0,474	— 2,6
120	9,520	0	0,531	— 9,5
135	34,680	0	0,638	— 34,7
150	99,025	0	0,743	— 99,0
160	179,095	0	0,800	— 179,1
170	286,620	0	0,838	— 286,6
180	347,310	0,25	0,850	— 347,6

b) Vergleich von Γ_W, Γ_{Bg}, Γ_M für $\alpha = 1{,}5$ entsprechend $\varrho = 150\,\mathrm{m}\mu$ und $m' = 4/3$:

γ	Γ_W	Γ_{Bg}	Γ_M	Z
0°	$0{,}195 \cdot 10^4$	$0 \cdot 10^4$	$0{,}0991 \cdot 10^4$	$-0{,}10 \cdot 10^4$
10	0,193	0	0,0996	— 0,09
20	0,180	0	0,1009	— 0,08
30	0,161	0	0,1032	— 0,06
45	0,113	0	0,1101	— 0,00
60	0,033	0	0,1249	+ 0,92
70	0,021	0	0,1429	+ 0,12
80	0,012	0	0,1726	+ 0,16
90	0,013	0,166	0,2196	+ 0,04
100	0,015	0,241	0,2902	+ 0,03
110	0,059	0,339	0,3900	— 0,01
120	0,214	0,459	0,5213	— 0,15
135	0,780	0,687	0,7680	— 0,70
150	2,228	0,952	1,0328	— 2,15
160	4,030	1,116	1,1831	— 3,96
170	6,449	1,223	1,2851	— 7,67
180	7,814	1,265	1,3212	— 7,76

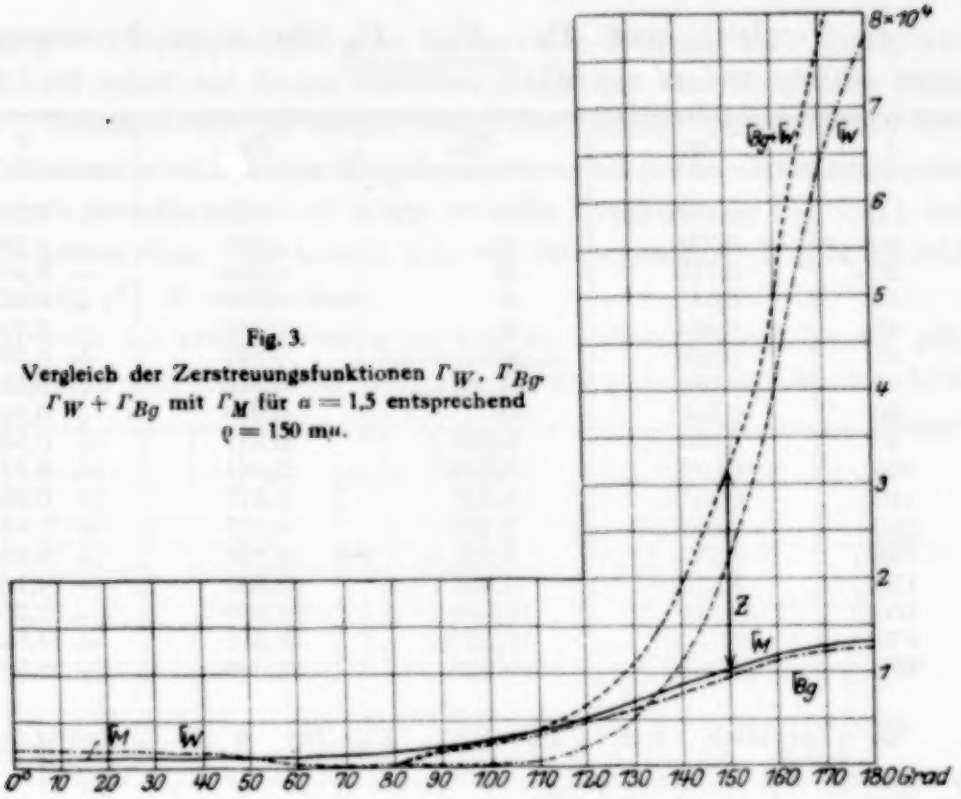


Fig. 3.
Vergleich der Zerstreuungsfunktionen Γ_W, Γ_{Bg}, $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ mit Γ_M für $a = 1{,}5$ entsprechend $\varrho = 150$ mμ.

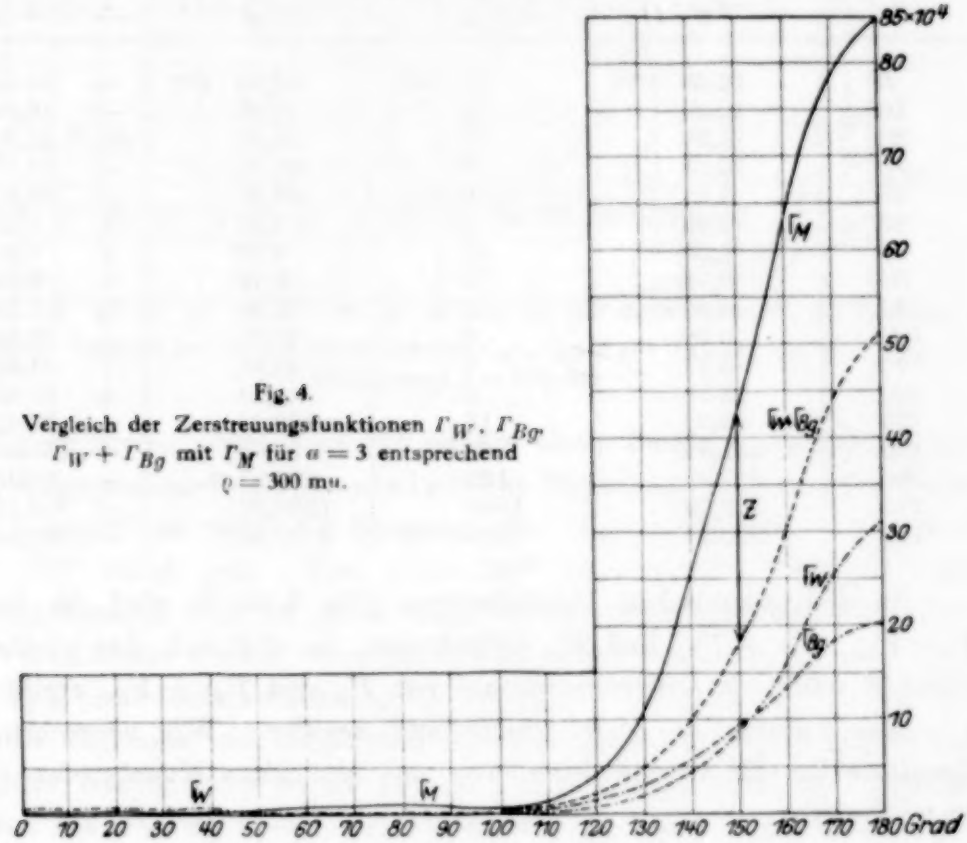


Fig. 4.
Vergleich der Zerstreuungsfunktionen Γ_W, Γ_{Bg}, $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ mit Γ_M für $a = 3$ entsprechend $\varrho = 300$ mμ.

c) Vergleich von Γ_W, Γ_{Bg}, Γ_M für $\alpha = 3$ entsprechend $\varrho = 300\,\mathrm{m}\mu$ und $m' = 4/3$:

γ	Γ_W	Γ_{Bg}	Γ_M	Z
0°	0,780 . 10⁴	0 . 10⁴	0,419 . 10⁴	— 0,361 . 10⁴
10	0,773	0	0,380	— 0,393
20	0,719	0	0,410	— 0,309
30	0,643	0	0,239	— 0,404
45	0,451	0	0,368	— 0,083
60	0,153	0	0,737	+ 0,584
70	0,084	0	0,955	+ 0,871
80	0,046	0	0,995	+ 0,949
90	0,054	0,258	0,817	+ 0,505
100	0,061	0,390	0,664	+ 0,213
110	0,237	0,711	1,317	+ 0,369
120	0,857	1,492	4,270	+ 1,921
135	3,121	4,161	17,238	+ 9,956
150	8,912	9,730	42,805	+ 24,163
160	16,119	14,609	62,920	+ 32,208
170	25,796	18,587	78,911	+ 34,528
180	31,258	20,250	85,038	+ 33,530

d) Vergleich von Γ_W, Γ_{Bg}, Γ_M für $\alpha = 12$ entsprechend $\varrho = 1200\,\mathrm{m}\mu$ und $m' = 4/3$:

γ	Γ_W	Γ_{Bg}	Γ_M	Z
0°	12,48 . 10⁴	0 . 10⁴	67,94 . 10⁴	+ 55,46 . 10⁴
10	12,36	0	58,67	+ 46,31
20	11,51	0	54,08	+ 42,57
30	10,28	0	61,75	+ 51,47
45	7,22	0	59,36	+ 52,24
60	2,45	0	7,67	+ 5,22
70	1,35	0	9,17	+ 7,82
80	0,73	0	8,78	+ 8,05
90	0,86	2	4,08	+ 1,22
100	0,98	3	27,79	+ 23,81
110	3,79	3	48,61	+ 41,82
120	13,71	0	41,14	+ 27,43
135	49,94	15	102,39	+ 37,45
150	142,60	38	335,66	+ 155,06
160	257,90	122	444,83	+ 64,93
170	412,73	1506	1204,32	— 714,41
180	500,13	5184	1690,50	— 3993,63

In den graphischen Darstellungen (Fig. 3 bis 5) sind die Größen Γ_W, Γ_{Bg}, $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ und Γ_M aufgetragen, so daß sich das zusätzliche Glied Z sofort als Differenzordinate von Γ_M und $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ ergibt.

Das Zusatzglied wird positiv und negativ. Wir versuchen, die Resultate für die verschiedenen von uns gewählten Kugelgrößen etwas zu analysieren.

a) $\alpha = 0{,}1$ entsprechend $\varrho = 10\,\mathrm{m}\mu$. Die Beugung nach Huygens-Kirchhoff spielt bei diesen kleinsten Kügelchen von vornherein keine Rolle. Ebenfalls hat es keinen Sinn, die Gesetze der Reflexion und Refraktion auf solche kleine Kugeln anzuwenden. Die Darstellung von Γ_W würde denselben Verlauf zeigen wie das Diagramm in Fig. 1 (1), hat deshalb keinen Sinn. Es kommt hier nur die sogenannte Rayleighsche Zerstreuung (II, 2) in Betracht.

b) $\alpha = 1{,}5$ entsprechend $\varrho = 150\,\mathrm{m}\mu$. Von $\gamma = 0$ bis 45^0 gibt die Reflexion und Refraktion zu große Werte. Von $\gamma = 50$ bis 125^0

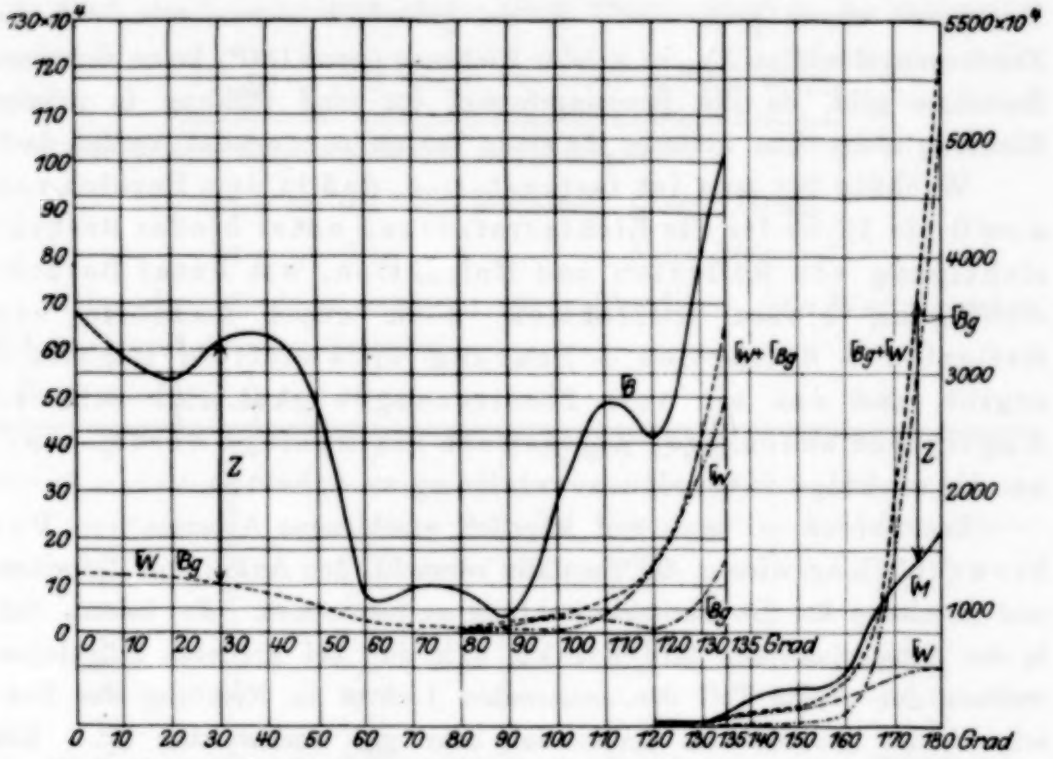


Fig. 5. Vergleich der Zerstreuungsfunktionen Γ_W, Γ_{Bg}, $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ mit Γ_M für $\alpha = 12$ entsprechend $\varrho = 1200\,\mathrm{m}\mu$.

ist Γ_W zu klein. Von 1 bis 90^0 ist die bloße Beugung nach Huygens Null, hingegen spielt die Rayleighsche Strahlung eine eminente Rolle. Von $\gamma = 90^0$ an setzt die Beugung ein. $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ stimmt bis etwa $\gamma = 125^0$ recht gut. Von $\gamma = 125^0$ an ist der Reflexions- und Refraktionsanteil viel zu groß, während die Beugung ziemlich stimmt. Die Verhältnisse werden anschaulich dargestellt durch Fig. 3.

c) $\alpha = 3$ entsprechend $\varrho = 300\,\mathrm{m}\mu$. Im Intervall 0 bis 45^0 gibt die Reflexion und Refraktion, wie bei der Kugelgröße $\varrho = 150\,\mathrm{m}\mu$, zu große Werte; bei $\gamma = 45^0$ ist der Wert ungefähr richtig. Nachher werden die Γ_W zu klein. Die Beugung Γ_{Bg} nach Kirchhoff ergibt

immer zu kleine Werte. Im allgemeinen stimmt aber der Verlauf von $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ recht gut mit Γ_M überein, so daß das Zusatzglied nur kleine Abweichungen aufweist (siehe Fig. 4).

d) $\alpha = 12$ entsprechend $\varrho = 1200\,\mathrm{m}\mu$. Im Intervall $\gamma = 0$ bis 90° ergibt $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ viel zu kleine Werte. Die bei Γ_M auftretenden Maxima und Minima können durch $\Gamma_W + \Gamma_{Bg}$ nicht erklärt werden. Bei $\gamma = 90°$ erhalten wir gute Übereinstimmung, ebenfalls bei $\gamma = 165°$. Es überwiegt Γ_M im Intervall $0° < \gamma < 160°$ alle anderen Komponenten (siehe Fig. 5), während bei $\gamma = 170°$ und $\gamma = 180°$ Γ_{Bg} (nach Huygens) enorm groß wird. Es ist jedenfalls anzunehmen, daß die Zerstreuungsfunktion Γ_{Bg} in axialer Richtung ($\gamma = 180°$) keine richtigen Resultate gibt, da die Beugungsformel für eine Öffnung in axialer Richtung nicht ohne weiteres für einen Schirm angewendet werden darf.

Wichtig für uns ist festzustellen, daß in dem Bereich von $\alpha = 0$ bis 12 weder die Lichtzerstreuung unter bloßer Berücksichtigung von Reflexion und Refraktion, wie unter Berücksichtigung bloßer Diffraktion, noch unter Annahme von Reflexion + Refraktion + Beugung einwandfreie Resultate ergibt, und daß ein vom Zerstreuungswinkel und von der Kugelgröße abhängiger Zusatzwert hinzugefügt werden muß, um die richtige Intensitätsverteilung zu erhalten.

Zum Schluß sei noch auf kürzlich erschienene Arbeiten von Pokrowski[1]) hingewiesen, der ebenfalls versucht, den Anteil von Reflexion und Brechung für die Himmelsstrahlung zu bestimmen. Er betont, daß in der Atmosphäre der Mie-Effekt, d. h. daß bei gröberen Kügelchen weitaus der größte Teil des zerstreuten Lichtes in Richtung des fortschreitenden Strahles zu finden ist, sehr gut nachweisbar ist. Mit Berücksichtigung von zweimaliger Brechung und einmaliger Reflexion findet er, daß Reflexion und Refraktion die Hauptrolle spielen. Hierzu muß aber bemerkt werden, daß es lediglich auf die Teilchengröße ankommt, wie groß der Reflexions- und Refraktionsanteil gegenüber dem Beugungsanteil wird, wie wir oben quantitativ festgelegt haben. Pokrowski ermittelt den Beugungsanteil ähnlich wie es Chr. Wiener (l. c.) getan hat, unter Zugrundelegung des Rayleighschen $\frac{1}{\lambda^4}$-Gesetzes, und findet, daß sich bei großem γ (Nähe 180°) immer eine Menge ge-

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **34**, 49, 1925; **35**, 464, 1926; ferner **31**, 514, 1925; **31**, 14, 1925; **32**, 563, 1925; **32**, 713, 1925; **34**, 496, 1925; **35**, 34, 1925; **35**, 390, 1925; **35**, 776, 1925; **36**, 472, 1926. G. I. Pokrowski und G. P. Woronkoff, ebenda **33**, 890, 1925; **35**, 633, 1926.

brochenen und reflektierten Lichtes der Beugung beimischt. Im übrigen erhält er experimentell bereits gute Übereinstimmung mit seinen theoretischen Ergebnissen, die den Beugungsanteil vernachlässigen.

2. Von gewissem Interesse ist noch der Vergleich zwischen den Intensitätswerten berechnet nach der exakten elektromagnetischen Beugungstheorie und der diffusen Reflexion nach Lambert.

Wir führen den Vergleich durch für vollkommen undurchsichtige Kugeln, also $m' = \infty$, und legen der Einfachheit halber eine bestimmte Wellenlänge $\lambda = 629\,\mathrm{m}\mu$ zugrunde.

Nach der Lambert-Seeligerschen Theorie (I, 4) ergibt sich für

$$\Gamma_L = \frac{2}{3}\,\frac{\mu}{\pi}\,\varrho^2\,\Phi(\gamma) = 0{,}212207\,\mu\,\varrho^2\,\Phi(\gamma).$$

Wir greifen folgende Werte für α heraus:

a) $\alpha = 0{,}1$ entsprechend $\varrho = 10\,\mathrm{m}\mu$,

b) $\alpha = 3$ „ $\varrho = 300\,\mathrm{m}\mu$.

Über die Albedo μ verfügen wir willkürlich. Die Werte ergeben sich aus den folgenden Tabellen:

a) $\alpha = 0{,}1$, $\varrho = 10\,\mathrm{m}\mu$.

γ	Γ_M	Γ_L mit $\mu = 1/10^6$	Z
0^0	$4{,}50 \cdot 10^{-6}$	$0{,}67 \cdot 10^{-6}$	$+ 3{,}84 \cdot 10^{-6}$
10	4,43	0,66	+ 3,78
20	4,23	0,63	+ 3,60
30	3,89	0,59	+ 3,30
45	3,31	0,50	+ 2,81
60	2,56	0,41	+ 2,15
70	2,07	0,34	+ 1,73
80	1,64	0,27	+ 1,37
90	1,25	0,21	+ 1,04
100	0,94	0,26	+ 0,68
110	0,72	0,28	+ 0,43
120	0,57	0,29	+ 0,28
135	0,47	0,27	+ 0,21
150	0,47	0,20	+ 0,27
160	0,49	0,14	+ 0,35
170	0,51	0,07	+ 0,44
180	0,52	0	+ 0,52

Der Verlauf der beiden Zerstreuungsfunktionen Γ_L und Γ_M ist durch die folgende Fig. 6 (Kurven 1 und 2) charakterisiert.

Γ_M hat Maxima bei 0^0, 180^0 und ein Minimum bei 135^0, während Γ_L Maxima bei 0 und 110^0 und Minima bei 90 und 180^0 aufweist. Der Vergleich der beiden Zerstreuungsfunktionen Γ_M und Γ_L zeigt eine ganz verschiedene Charakteristik, so daß eine passende Wahl der Albedo

($\mu = 1/10^8$) nur innerhalb eines bestimmten Winkelintervalles und nicht in dem ganzen Gebiet eine gewisse Übereinstimmung ergibt.

b) $\alpha = 3$ $\varrho = 300\ \mathrm{m}\mu$.

γ	Γ_M	Γ_L (für $\mu = 1/2$)	Z
0^0	$1{,}93 \cdot 10^4$	$3{,}00 \cdot 10^4$	$- 1{,}07 \cdot 10^4$
10	2,48	2,96	− 0,47
20	2,97	2,81	+ 0,15
30	3,92	2,64	+ 1,28
45	5,87	2,27	+ 3,60
60	6,69	1,83	+ 4,86
70	5,76	1,52	+ 4,24
80	4,10	1,23	+ 2,87
90	3,11	0,96	+ 2,16
100	4,26	1,17	+ 3,09
110	7,79	1,30	+ 6,49
120	12,36	1,33	+ 11,03
135	18,41	1,20	+ 17,20
150	26,56	0,91	+ 25,65
160	35,58	0,64	+ 34,94
170	44,67	0,33	+ 44,34
180	48,58	0,00	+ 48,58

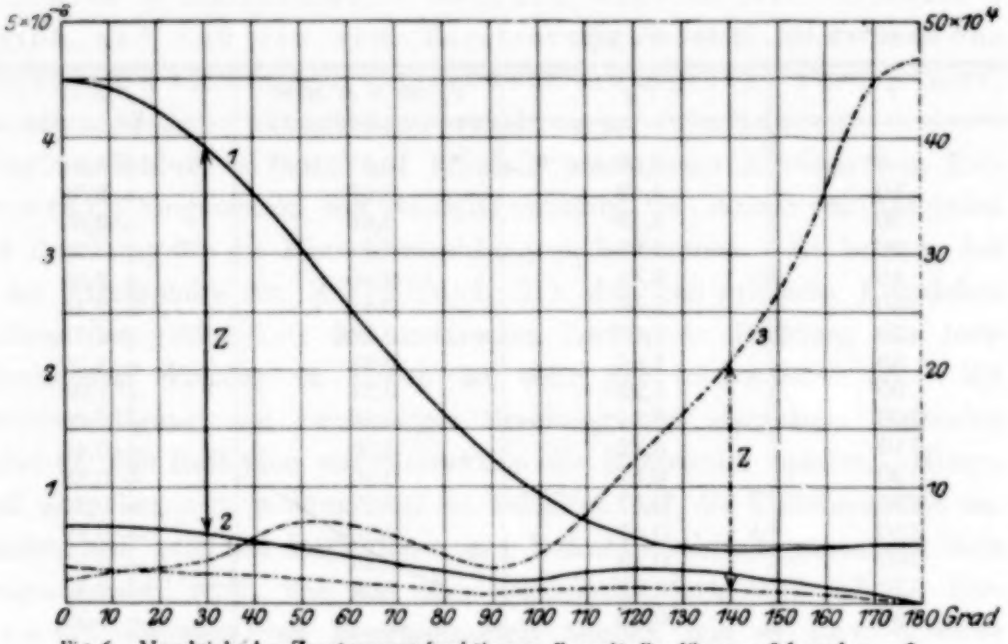


Fig. 6. Vergleich der Zerstreuungsfunktionen Γ_L mit Γ_M für $\alpha = 0{,}1$ und $\alpha = 3$.

1 ——— Γ_M für $\alpha = 0{,}1$ entsprechend $\varrho = 10\ \mathrm{m}\mu$
2 ——— Γ_L für $\alpha = 0{,}1$ „ $\varrho = 10\ \mathrm{m}\mu$
3 — · — · — Γ_M für $\alpha = 3$ „ $\varrho = 300\ \mathrm{m}\mu$
4 — · — · — Γ_L für $\alpha = 3$ „ $\varrho = 300\ \mathrm{m}\mu$

Trotz der passenden Wahl der Albedo ($\mu = 1/2$) ergibt sich auch hier keine Übereinstimmung der beiden Lichtzerstreuungsfunktionen

Γ_M und Γ_L. Für $\gamma > 135^0$ wächst Γ_M stark an, während Γ_L sinkt; mit wachsender Kugelgröße nimmt dieser Unterschied stark zu (siehe Fig. 6, Kurven 3 und 4).

Es läßt sich sagen, daß für undurchsichtige Kugeln ($m' = \infty$) die diffuse Reflexion ganz andere Resultate ergibt als die Zerstreuung nach der exakten Theorie, und daß das Zusatzglied ganz unregelmäßigen Charakter annimmt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht der wichtigsten älteren und neueren Arbeiten über die Zerstreuung des Lichtes an kleinen Kugeln gegeben; zahlreiche Tabellen und graphische Darstellungen zeigen den Verlauf der einzelnen Zerstreuungsfunktionen.

2. In bezug auf die numerische Auswertung der gegebenen Beziehungen wird auf bereits früher erschienene Arbeiten des Verfassers hingewiesen.

3. Es werden die Intensitäten nach der reinen Beugungsformel, der Beziehung von Reflexion und Refraktion verglichen mit den Resultaten der exakten Theorie. Es ergibt sich ein vom Zerstreuungswinkel und von der Kugelgröße abhängiger Zusatzsummand, der zu erklären versucht wird.

Bei undurchsichtigen Kugeln zeigt ein Vergleich der Intensitäten nach der Theorie der diffusen Lichtzerstreuung und der exakten Theorie infolge der verschiedenen Charakteristiken der Zerstreuungsfunktionen keinen wesentlichen Zusammenhang.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. Gruner in Bern für sein dauerndes Interesse an diesen Untersuchungen an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Baden (Schweiz), 2. Juli 1926.

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit: K. Gleu in Frankfurt a. M., Die Lichtemission beim Zerfall von Chlorazid [1]).

Im Text ist bei den Hinweisen auf die Figuren ein Irrtum in der Numerierung unterlaufen. Es muß heißen:

auf Seite 196, 2. Absatz, 2. Zeile, Fig. 6 statt Fig. 5,

auf Seite 197, 1. Absatz, 11. Zeile, Photogramm 6 statt Photogramm 5 und Fig. 7 statt Fig. 6.

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 176, 1926.

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona. V. S. 530.

Andronow, A. und Leontowicz, M. Zur Theorie der molekularen Lichtzerstreuung an Flüssigkeitsoberflächen. S. 485.

Arkadiew, W. Die Reflexion elektromagnetischer Wellen an ferromagnetischen Oberflächen. S. 908.

— und Leontiewa, A. Über die Dämpfung von kleinen Hertzschen Vibratoren. S. 706.

Bäcker, Bernhard. Anomalien bei der Brownschen Bewegung in Gasen. S. 609.

Bäcklin, Erik. Röntgenspektren und chemische Bindung. S. 215.

Batschinski, A. und Schaposchnikow, K. Bemerkungen zur Arbeit Predwoditelews „Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur". S. 573.

Baumann, K. s. Wehrli.

Beck, Guido. Comptoneffekt und Quantenmechanik. S. 144.

Biemüller, J. Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide. S. 759.

Blumer, Hans. Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln. II. S. 304.

— Die Zerstreuung des Lichtes an kleinen Kugeln. S. 920.

Born, Max. Quantenmechanik der Stoßvorgänge. S. 803.

Bouma, T. s. Snoek.

Braunbek, Werner. Zur Gitterdynamik des Schmelzvorganges. S. 549.

Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Kaliums. S. 94.

Burger, D. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der scheinbaren Heliumdubletts. S. 437.

Bursian, V. Über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik. S. 116.

— und Timorew, A. Zur Theorie der optisch aktiven isotropen Medien. S. 475.

Conrad, Richard. Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff. II. Teil. S. 465.

Coster, D. und Mulder, F. P. Über die Röntgenniveaus der Elemente Cu (29) bis La (57). S. 264.

Dennison, David M. Bemerkung zur Arbeit von C. Schaefer u. B. Philipps: Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel. S. 137.

Ehrenberg, W. und Mark, H. Über den Brechungsexponenten von Röntgenstrahlen. S. 129.

Fock, V. Zur Schrödingerschen Wellenmechanik. S. 242.

Fréedericksz, V. und Isakson, A. Über die einheitliche Feldtheorie Einsteins. S. 48.

— — Zur Frage des räumlich ausgedehnten Elektrons in der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 788.

Freitag, Kurt s. Meitner.

Gerlach, Walther. Eiseneinkristalle. I. Mitteilung: Magnetisierungskurven. S. 828.

Gleich, G. v. Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn J. Kudar zu meiner Arbeit über die Massenveränderlichkeit. S. 142.

— Zur Perihelienfrage. S. 353.

Gleu, K. Die Lichtemission beim Zerfall von Chlorazid. S. 176.

— Druckfehlerberichtigung. S. 947.

Goetz, A. Über ein Mikropyrometerokular. S. 119.

Grechowa, M. T. Weitere Untersuchungen mit dem Zweiröhren- und Vielröhrengenerator kurzer elektrischer Wellen. S. 621.

Gündel, B. s. Madelung.

Güntherschulze, A. Kathodenzerstäubung. II. Die Ableitung der Gesetze der Stoßzerstäubung mit Hilfe von Silber in Wasserstoff. S. 575.

Halpern, Otto. Notiz über die Quantelung des Rotators und die Koordinaten-

wahl in der neuen Quantenmechanik. S. 8.
— Zur Theorie der Röntgenstrahlstreuung. II. S. 149.
Heisenberg, W. Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. S. 411.
Herzfeld, K. F. und Hettich, A. Die Symmetrie von Sylvin und die Natur der Ätzfiguren. S. 1.
Hettich, A. s. Herzfeld.
Hlučka, Fr. Die periodischen Effekte dünner Schichten vom Standpunkte des Grenzproblems der elektromagnetischen Theorie. S. 589.
Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen von Helium, Wasserstoff und Neon unterhalb — 200°. S. 359.
Isakson, A. s. Fréedericksz.
Joffe, G. s. Predwoditelew.
Jordan, P. Über kanonische Transformationen in der Quantenmechanik. II. S. 513.
Kämpf, Felix. Über einen neuen Leitfähigkeitseffekt beim Zusammenwirken von blauem und rotem Licht und über einen Fall von mehr als proportionalem Anstieg der Leitfähigkeit mit der Lichtstärke bei tiefen Temperaturen. S. 104.
Karschulin, M. s. Plotnikow.
Katalinić, Marin. Über die Flüssigkeitskügelchen, welche auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit schwimmen. S. 511.
Katsch, Annemarie. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn H. Rothe „Austrittsarbeit bei Oxydkathoden". S. 407.
Kasarnowsky, J. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs. S. 12.
Klarfeld, B. Über den Durchgang von Hochfrequenzstrom durch eine Glimmentladung. S. 289.
Kolhörster, Werner. Zur Arbeit von R. A. Millikan und J. S. Bowen. „Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprungs. I. Pilotballonbeobachtungen in großen Höhen." S. 404.
Kondratjew, V. Über die Dissoziation der Stickstoffmoleküle durch Elektronenstoß. S. 346.
Kudar, J. Bemerkung zur Arbeit des Herrn Gerold v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem. S. 141.
Kuhn, W. Breite der Absorptionslinien in bestrahltem Na-Dampf. S. 440.
Kwartin, S. Die Brownsche Bewegung desselben Probekörpers bei verschiedenen Drucken und in verschiedenen Gasen. S. 600.
Lange, Fritz s. Simon.
Laschkarew, W. s. Linnik.
Leontiewa, A. s. Arkadiew.
Leontowicz, M. s. Andronow.
Lifschitz, I. und Rosenbohm, E. Messungen im Absorptionsspektrum des p-Benzochinondampfes. S. 61.
Linnik, W. und Laschkarew, W. Die Bestimmung des Brechungsindex der Röntgenstrahlen aus der Erscheinung der Totalreflexion. S. 659.
Loria, Stanislaus. Zur Frage nach der Abhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz vom Zusatz der Gase. S. 672.
Lütgemeier, F. Zur Quantentheorie des drei- und mehratomigen Moleküls. S. 251.
Madelung, E. und Gündel, B. Anwendung der Vektorrechnung auf die Durchrechnung optischer Systeme. S. 124.
Mark, H. s. Ehrenberg.
Markowicz, E. s. Samuel.
Meissner, Walther. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. 2. Widerstand von Gold, Zink, Cadmium, Platin, Nickel, Eisen und Silber bis herab zu 1,3° abs. S. 647.
Meitner, Lise und Freitag, Kurt. Berichtigung. S. 574.
Milaan, J. B. van. Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. II. S. 427.
Mitiaev, W. K. Der Einfluß des konstanten Magnetfeldes auf die Magnetspektra. S. 716.
Mulder, F. P. s. Coster.
Oldenberg, Otto. Über Fluoreszenzanregung mit kurzwelligem Ultraviolett. S. 370.
Otto, J. s. Holborn.

Petersohn, Hertha. Zweidimensionale elektrostatische Probleme. S. 727.
Plotnikow, J. und Karschulin, M. Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze und anderer Verbindungen. 2. Mitteilung. S. 502.
Pokrowski, G. I. Ergänzung zur Arbeit „Über die Absorption des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. II." S. 848.
Popow, A. Über das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten. S. 157.
Predwoditelew, A. und Joffe, G. Der Einfluß des adsorbierten Gases auf die Größe des photoelektrischen Effektes. S. 280.
Pringsheim, Peter. Über die Bandenfluoreszenz des Kaliums und Natriums. S. 161.
Reichenbächer, Ernst. Das komplexe Linienelement. S. 329.
Ribbeck, Fritz. Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Nickelstähle von Zusammensetzung, Temperatur und Wärmebehandlung. Erste Mitteilung. S. 772.
— — Zweite Mitteilung. S. 887.
Rosenbohm, E. s. Lifschitz.
Rothe, H. Erwiderung auf die Bemerkung von Frl. H. Katsch. S. 410.
Samuel, R. und Markowicz, E. Bemerkungen zur Konstitution der Atome Sc bis Ni. S. 22.
Schalnikoff, A. s. Semenoff.
Schaposchnikow, K. s. Batschinski.
Schütz, Wilhelm. Experimentelle Beiträge zur Frage des optischen Nachweises der Richtungseinstellung der Atome im Magnetfeld. S. 853.
— Die Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts in schwachen Magnetfeldern und ihre Beeinflussung durch zugesetzte Gase. S. 864.
Seiliger, Sergius s. Wehnelt.
Semenoff, N. und Schalnikoff, A. Über eine Methode der Untersuchung von chemischen Reaktionen in der festen Phase. S. 738.
Simanow, J. s. Wwedensky.
Simon, Franz und Lange, Fritz. Zur Frage der Entropie amorpher Substanzen. S. 227.
Snoek, J. L. und Bouma, T. Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Cadmiumtripletts $2p_i - 2s$. S. 368.
Sommerfeld, A. und Unsöld, A. Über das Spektrum des Wasserstoffs. S. 237.
Steinke, Eduard. Natürliche Schwankung schwächster Photoströme. S. 378.
Stalony-Dobrzański, Jerzy. Über die Färbungen der druckzerstörten Erdalkalischwefelphosphore. S. 841.
Stumpf, C. Sprachlaute und Instrumentalklänge. S. 745.
Szivessy, G. Antwort auf die Bemerkung des Herrn Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten". S. 159.
Timorew, A. s. Bursian.
Uller, Karl. Hysterese und Reversibilität. S. 72.
Unsöld, A. s. Sommerfeld.
Waller, Ivar. Der Starkeffekt zweiter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektion der Spektra von He und Li^+. S. 635.
Walter, B. Über die Periheldrehung der Bahnen des Leuchtelektrons in den wasserstoffunähnlichen Atomen. S. 33.
Wehnelt, A. und Seiliger, Sergius. Über Emission von Elektronen und positiven Ionen im Schmelzpunkt von Metallen. S. 443.
Wehrli, M. und Baumann, K. Über den Dochtkohlenbogen. S. 35.
Wentzel, Gregor. Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. S. 518.
Wertheimer, E. Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie des Gases. S. 675.
Wwedensky, B. und Simanow, J. Über den Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Magnetostriktion und der magnetischen Hysteresis in Nickel. S. 202.